ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

UNTER MITWIRKUNG

VON

ARRHENIUS-STOCKHOLM, BECKMANN-BERLIN, BERTHELOT-PARIS, BREDIG-KARLSRUHE, BRÜHL-HEIDELBERG, COHEN-UTRECHT, GOLDSCHMIDT-KRISTIANIA, GULDBERG-KRISTIANIA, GUYE-GENF, HABER-BERLIN, HANTZSCH-LEIPZIG, HORSTMANN-HEIDELBERG, LANDOLT-BERLIN, LE BLANC-LEIPZIG, LE CHATELIER-PARIS, LEHMANN-KARLSRUHE, MENDELEJEFF-ST. PETERSBURG, MENSCHUTKIN-ST. PETERSBURG, L. MEYER-TÜBINGEN, V. MEYER-HEIDELBERG, NERNST-BERLIN, NILSON-STOCKHOLM, NOYES-PASADENA, PETTERSSON-STOCKHOLM, PFAUNDLER-GRAZ, RAMSAY-LONDON, RAOULT-GRENOBLE, RICHARDS-CAMBRIDGE, SCHIFF-MODENA, SPRING-LÜTTICH, STOHMANN-LEIPZIG, THOMSEN-KOPENHAGEN, THORPE-LONDON, WAAGE-KRISTIANIA, WALDEN-ROSTOCK, WEGSCHEIDER-WIEN

SOWIE ANDEREN FACHGENOSSEN

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT VON

WILH. OSTWALD UND **J. H. VAN'T HOFF**

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN UND **C. DRUCKER**

BAND 127

MIT 120 FIGUREN IM TEXT



LEIPZIG

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

1927

PRINTED IN GERMANY

Chem
Ho

Friedr

J. Hod

The St

Ernst

S. W.

R. O.
Tom.
Alfred

Handl

Nach

Eugen

Ernst

Ernst

Willi

W. A.

Inhalt von Band 127.

Heft 1 und 2.

Ausgegeben im Juni 1927.

Bücherschau.

Heft 3 und 4.

Ausgegeben im Juni 1927.

Bücherschau.

Heft 5 und 6.

Ausgegeben im Juli 1927. Seite

Bücherschau.

Theorie und Praxis der Endpunktbestimmung bei potentiometrischen Titrierungen.

Von

Friedrich L. Hahn und **Max Frommer.**

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 18. 2. 27.)

I.

Um den Erfolg der vorliegenden Untersuchung in praktischer und theoretischer Hinsicht zu kennzeichnen, seien zunächst ihre Ergebnisse kurz zusammengefasst, indem sie einigen Behauptungen und Vermutungen gegenübergestellt werden, die — stillschweigend oder ausgesprochen — bisher über die Endpunktbestimmung bei potentiometrischen Titrierungen galten.

„Der Endpunkt kann selbstverständlich nicht genauer festgelegt werden, als auf die Reagensmenge, die am Umschlag zugesetzt wurde; will man ihn also recht genau bestimmen, so muss man dafür sorgen, dass der Umschlag durch einen möglichst kleinen Reagenszusatz hervorgerufen wird.“ — Das ist unrichtig. — Der Endpunkt kann auf $^1/_5$ bis $^1/_{10}$, bei sorgfältigster Volumen- und Potentialmessung vermutlich sogar auf einen noch kleineren Bruchteil dieses Reagenszusatzes genau bestimmt werden. Nur ist es dazu erforderlich, dass alle Reagenszusätze kurz vor und kurz nach dem Umschlag gleich gross sind; werden, wie bisher vielfach üblich, die Reagenszusätze beim Herannahen des Umschlages ständig verkleinert, so wird die Messung unauswertbar[1]).

„Der beste Näherungswert für Umschlagspotential und Umschlagsvolumen ist das arithmetische Mittel aus den beiden Volumen- bzw. Potentialwerten, zwischen denen der Quotient aus Potential- und

[1]) Bei sehr flach verlaufenden Kurven kann es möglicherweise vorteilhafter sein, die Volumina Reagens zu messen, die eine stets gleiche vorgegebene Potentialänderung hervorbringen; die Auswertbarkeit derartiger Messungen ist noch zu erproben. Man kann auch bis in die Umschlagsgegend so verfahren und dann zu kleinen, gleich grossen Reagenszusätzen übergehen. Es müssen jedoch mindestens 2 Reagenszusätze vor und nach dem Umschlag gleich sein.

Volumenänderung seinen Höchstwert hat." — Das ist unrichtig. — Man kann zahlreichen Messungen sofort ansehen, dass der Äquivalenzpunkt einem der angrenzenden gemessenen Werte erheblich näher liegt, als dem Mittel aus ihnen. Bei unsymmetrischen Kurven braucht er nicht einmal innerhalb dieser angeblichen Grenzen zu liegen. Das Umschlagspotential kann sogar beträchtlich aus ihnen herausfallen.

„Abweichungen zwischen berechenbarem und beobachtetem Umschlagspotential sind bei steil verlaufenden Potentialkurven unvermeidbar und dadurch erklärt, dass die Potentialänderungen in der Umschlagsgegend ausserordentlich gross sind, so dass man nur recht unsichere Mittelwerte für das Umschlagspotential erhalten kann." — Das ist unrichtig. — Man kann das Umschlagspotential viel genauer bestimmen, als bisher angenommen, und die Abweichungen bleiben. Sie beruhen darauf, dass man die theoretisch zu erwartenden Potentialkurven nach den Gleichgewichtsbedingungen von Summenreaktionen berechnet hat, während für die Potentiale, zum mindesten in der Umschlagsgegend, die Gleichgewichte eines ganzen Systems von Folgereaktionen verantwortlich sind.

Von einem eingehenderen Studium dieser Erscheinungen ist wertvolle Aufklärung über den Ablauf derartiger Reaktionen zu erwarten, ganz abgesehen von der Verbesserung der analytisch wichtigen Endpunktsbestimmung. Für diese liegt schon jetzt der Nutzen einmal in einer Ersparnis von Zeit und Arbeit, indem man die gleiche Genauigkeit wie bisher mit weniger Messungen erreichen kann, zweitens in der Möglichkeit, die Genauigkeit beträchtlich zu steigern, wo dies erforderlich und mit den bisherigen Hilfsmitteln nicht möglich ist.

Der Weg, auf dem das gesteckte Ziel erreicht wurde, besteht in Betrachtungen über die relative Grösse der Potentialänderungen, die von gleich grossen Reagenszusätzen in der Umschlagsgegend hervorgerufen werden; diese Betrachtungen wären unter Verwendung der bisher üblichen Darstellungsweise nicht durchführbar gewesen. Denn sie ermöglicht es nicht, die Grössen, mit denen gerechnet werden sollte, knapp und klar zu bezeichnen. Es mussten daher für die gemessenen und einige der abgeleiteten Grössen kurze Bezeichnungen geprägt werden, deren allgemeine Anwendung hiermit empfohlen sei.

II.

Der Gang einer potentiometrischen Titrierung ist wie bekannt folgender: Man taucht in die Lösung des zu bestimmenden Stoffes eine geeignete Titrierelektrode und misst deren Potential gegen

eine konstante Vergleichselektrode; indem man das Reagens in kleinen Anteilen hinzugibt, wiederholt man nun die Potentialmessung nach jedem Reagenszusatz.

Die Volumina Reagens, bei denen das Potential gemessen wird, heissen Masspunkte; sie werden mit v und entsprechenden Indizes, allgemein mit v_z bezeichnet. Das zugehörige Potential ist ε_z. Zweck der Bestimmung ist, das Umschlagsvolumen v_u zu ermitteln, nämlich das Volumen Reagens, das der vorhandenen Menge Stoff äquivalent ist; das Umschlagspotential ist ε_u.

Der Abschnitt, das heisst die Volumendifferenz zwischen zwei Masspunkten, heisse Massteil; alle Massteile seien gleich gross. Die Potentialänderung in einem Massteil heisse Potentialschritt, der Massteil des grössten Potentialschrittes Umschlagsmassteil. (Früher verwendete man vielfach Reagenszusätze ungleicher Grösse und bildete aus Potentialänderung, geteilt durch das zugesetzte Volumen Reagens, die Differenzenquotienten.)

Gesucht wird der Äquivalenzpunkt als Wendepunkt der mit den Koordinaten: Volumen Reagens (Abszisse) und Potential (Ordinate) zu zeichnenden Potentialkurve. Von allen Tangenten an die Kurve hat die Wendetangente den grössten Richtungskoeffizienten. Die Differenzenquotienten geben aber nicht die Richtungskoeffizienten von Tangenten, sondern von Sekanten, die durch zwei gemessene Kurvenpunkte gelegt sind. Bei unsymmetrischen Kurven ist keine Gewähr dafür gegeben, dass der Äquivalenzpunkt wirklich in dem Abschnitt mit dem grössten Differenzenquotienten liegt, und bei symmetrischen nur dann, wenn alle Massteile gleich gross sind. Zu welchen groben Täuschungen es führen kann, wenn man dies nicht beachtet, mag das folgende Beispiel zeigen.

Beispiel 1.

Gibt man zu 100 cm³ Chloridlösung einzelne Tropfen $^1/_{25}$ norm. Silberlösung (je 0·04 cm³), so berechnen sich für die Umgebung des Wendepunktes folgende Potentialschritte:

Tropfen:	0	1	2	3	4	5
Potentialschritte:	10·8	15·8	19·6	15·8	10·8	Millivolt.

Dabei ist der wahre Endpunkt bei 2·5 Tropfen angenommen. Hat man aber anfänglich je 3 Tropfen zugegeben, um später mit einzelnen weiter zu messen, so kann es vorkommen, dass man gerade noch die hier mit 1, 2 und 3 bezeichneten Tropfen zusammengefasst hat. Dann findet man für diese Tropfen zusammen eine Potentialänderung von

46·2 Millivolt, auf einen Tropfen bezogen also 15·4 Millivolt, das heisst weniger als zwischen dem dritten und vierten Tropfen, und man würde daher fälschlich den Endpunkt auf 3·5 Tropfen legen.

Messungen mit Reagenszusätzen ungleicher Grösse sind daher unzweckmässig und werden künftig wohl vermieden werden; will man ältere derartige Messungen genauer auswerten, so kann dies graphisch geschehen. Man zeichnet die Potentialkurve und trägt nach dem Augenmass den Wendepunkt ein. Dann paust man die Kurve mit dem angenommenen Wendepunkt durch, dreht die Pause in der Papierebene um 180° und bringt sie mit der Urkurve zur Deckung. Fallen dabei die beiden Lagen des Wendepunktes noch nicht genau aufeinander, so kann man jedenfalls die kleine Strecke dazwischen, die als geradlinig anzusehen ist, genau halbieren. Natürlich ist dies Verfahren nur auf die Kurven solcher Reaktionen anwendbar, bei denen gleiche Zahlen von Molekülen miteinander reagieren, denn nur diese sind symmetrisch in bezug auf den Wendepunkt. Bei diesen aber liefert es das Umschlagsvolumen mit einer durchaus brauchbaren und das Umschlagspotential mit einer vorzüglichen Genauigkeit, während die Mittelbildung für das Umschlagspotential um so unbrauchbarere Werte ergibt, je brauchbarer die Reaktion an sich zur Titration ist, je grösser nämlich der Potentialschritt am Umschlag ist.

Zur Auswertung unsymmetrischer Kurven kann folgendes Verfahren dienen: Man zeichnet eine Schar konzentrischer Kreise mit kräftigen Linien auf eine weisse Unterlage, zeichnet die Potentialkurve auf durchsichtiges Papier, legt sie an die Kreise an und bestimmt auf diese Weise, von der Gegend des Wendepunktes beiderseits nach aussen fortschreitend, die Mittelpunktslagen derjenigen Kreise, die sich den kleinsten Kurvenstückchen gerade anschmiegen. Verbindet man diese Mittelpunkte, so erhält man zwei Kurvenzüge, die Evoluten der Potentialkurve. Die diesen beiden Kurven gemeinsame Asymptote (Tangente) kann leicht gezeichnet werden; sie schneidet die Potentialkurve im Wendepunkt[1]).

Erwähnt sei noch, dass J. C. Hostetter und H. S. Roberts[2]) den Endpunkt in der Weise zu ermitteln suchen, dass sie die Potentialänderung als Funktion des zugegebenen Reagensvolumens auftragen und daraus zeichnerisch die Lage des Höchstwertes bestimmen, wie

[1]) Vgl. Zeitschr. f. analyt. Chemie **69**, 417 (1926).

[2]) Journ. Amer. Chem. Soc. **41**, 1341 (1919); ebenso H. H. Willard und Florence Fenwick, Journ. Amer. Chem. Soc. **45**, 623 (1923) und D. C. Cox, Journ. Amer. Chem. Soc. **47**, 2138 (1925).

dies die spitze Kurve in Fig. 1 zeigt. (Die Kreise seien die gemessenen Werte.) Der theoretische Verlauf der Potentialschritte während einer Titration wird durch die gerundete Kurve dargestellt (berechnet für tropfenweisen Zusatz von $^1/_{10}$ norm. *Ag*-Lösung zu 100 cm³ Chlorid oder umgekehrt). Man zeichnet also statt des wirklichen Kurvenzuges ungefähr die Wendetangenten und bestimmt deren Schnittpunkt. Einige Versuche lehren, dass es durchaus möglich ist, diesen Punkt beträchtlich nach rechts oder links zu verschieben, ohne dass man der Messung

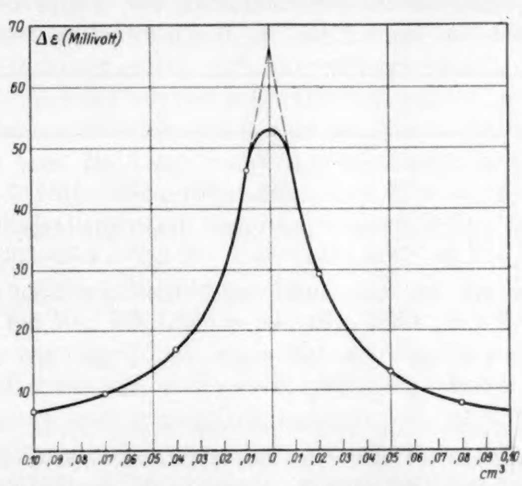


Fig. 1. Potentialänderungen durch 1 Tropfen (0·03 cm³) $^1/_{10}$ norm. $AgNO_3$-Lösung auf 50 cm³ Chloridlösung, 0·1 cm³ vor bis 0·1 cm³ nach Äquivalenz. Die gekrümmte Kurve gibt die berechneten Werte, z. B. bei 0·08 cm³ die Potentialänderung, die beobachtet werden soll, wenn ein Reagenszusatz von 0·065 bis 0·095 cm³ vor Äquivalenz führt. — Wenn die durch ○ bezeichneten Punkte tatsächlich gemessen sind, würden Hostetter und Roberts etwa die spitze Kurve zeichnen. Ohne den Anhalt an der theoretischen Kurve wird diese Extrapolation des Maximums recht unsicher.

dabei Gewalt antut, und dass vor allem schon sehr kleine Messfehler ausreichen, um seine Lage ganz unsicher zu machen; wenn sich z. B. die Beobachtungen nicht so glatt zu Kurven zusammenschliessen wie hier, wo es sich um theoretisch berechnete Punkte handelt, wenn also kleine Messfehler graphisch abgeglichen werden müssen, kann man vielfach nicht einmal mit Sicherheit entscheiden, ob der höchste der gemessenen Werte dem rechten oder dem linken Ast der Kurve angehört. Ganz unmöglich ist dies bei unsymmetrischen Potentialkurven.

Umständlich und für die praktische Auswertung zahlreicher Analysen ungeeignet bleibt jedes Verfahren, bei dem für jede Analyse eine

besondere Kurve gezeichnet werden muss; dass es möglich sein muss, auch auf einfachere Art zu einer genaueren Festlegung des Endpunktes zu gelangen, zeigt die Betrachtung des folgenden Beispiels.

Beispiel 2.

Berechnete Potentialschritte für eine Titration von 50 cm³ Chloridlösung mit $^1/_{10}$ norm. $AgNO_3$. Volumina Reagens gemessen in 10^{-1} cm³, beginnend ungefähr 0·5 cm³ vor dem Endpunkt, Potentiale in 10^{-3} Volt gegen die Quecksilber-Kalomel-Elektrode. Der wahre Endpunkt liegt für Reihe 1 bei 6·5, Reihe 2 bei 6·6, Reihe 3 bei 6·1, Reihe 4 bei 6·0.

Reihe	V	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	ε	109	114	120	128	141	169	285	313	326	334	340	345
	Δ_ε		5	6	8	13	28	118	28	13	8	6	5
2	ε	108	113	119	127	140	164	280	311	325	334	340	345
	Δ_ε		5	6	8	13	24	116	31	14	9	6	5
3	ε	111	116	123	133	149	205	300	319	330	337	342	
	Δ_ε		5	7	10	16	56	95	19	11	7	5	
4	ε	111	117	124	134	152	227	302	320	330	337	342	
	Δ_ε		6	7	10	18	75	75	18	10	7	6	

Die Potentialschritte zeigen in der ersten Reihe einen ausgesprochenen Höchstwert zwischen den Masspunkten 6 und 7 und nach beiden Seiten völlig gleichmässiges Absinken; es ist klar ersichtlich, dass hier der Endpunkt bei 6·5 liegt. Ebenso eindeutig ist die vierte Reihe; hier ist nicht ein Potentialschritt der grösste, sondern es sind zwei gleich grosse vorhanden und symmetrisch zu diesen beiden werden nach aussen zu die Potentialschritte kleiner. Der Endpunkt ist ohne Zweifel nicht in die Mitte eines dieser beiden völlig gleichberechtigten Massteile, sondern auf den zwischen ihnen liegenden Masspunkt zu legen. Und nun fragt es sich nur noch, ob man die zweite und die dritte Reihe einer dieser beiden Grundformen zuordnen kann; man sieht sofort, dass dies ganz leicht möglich ist. Wenn man einige Massteile weiter nach aussen geht, so liegen bei der zweiten Reihe Massteile gleichen Potentialschrittes symmetrisch zu 6·5, bei der dritten dagegen symmetrisch zu 6·0.

Schlussfolgerung: Liegen Massteile gleichen Potentialschrittes symmetrisch zu einem Massteil, so ist dessen Mitte, liegen sie aber symmetrisch zu einem Masspunkt, so ist dieser in erster Annäherung als Endpunkt anzunehmen.

Es ist einleuchtend, dass es bei genauerer Auswertung des Potentialganges in der Umgebung des Endpunktes gelingen muss, die Lage des Endpunktes innerhalb des Umschlagsmassteiles auch genauer festzulegen. Für die Übersichtlichkeit der dabei anzustellenden Überlegungen ist es vorteilhaft, die zugesetzten Volumina Reagens nicht als Mengen, sondern unter Berücksichtigung des titrierten Flüssigkeitsvolumens als die Konzentrationen anzugeben, die sie im gleichen Volumen Wasser hervorrufen würden. Bei der eben erwähnten Chloridtitration z. B. beträgt der Reagenszusatz 0·1 cm³ $^1/_{10}$ norm. Lösung auf 50 cm³, das heisst, es ist $\Delta_v = 2\cdot10^{-4}$ mmol/cm³ (oder Mol/Liter). Die Volumenänderung durch das hinzugefügte Reagens kann, soweit nur kleine Stücke der Potentialkurve betrachtet werden, stets unberücksichtigt bleiben. Weiterhin wählt man als Einheit der Konzentration zweckmässig nicht Mol/Liter, sondern die Konzentration, die das Reagens im Umschlagsgleichgewicht haben soll, also bei der Chlorsilberfällung die Quadratwurzel aus dem Löslichkeitsprodukt. Den Quotienten $\Delta_v : \sqrt{k}$ bezeichnen wir mit r; es ist also hier $\Delta_v \approx 20\sqrt{k}$ und $r \approx 20$. (Wo es nur auf die Grössenordnung ankommt, ist die Löslichkeit des Chlorsilbers mit 10^{-5} Mol/Liter angesetzt.) Einheit des Potentialmasses aber sei die Änderung, die einer Konzentrationsänderung um eine Zehnerpotenz entspricht, also $\varkappa = 58 : n$ Millivolt, wobei n die Anzahl der umgesetzten Ladungseinheiten bedeutet. Es ist ferner unzweckmässig, für derartige Rechnungen die Potentiale auf eine willkürliche Vergleichselektrode zu beziehen; das einzige Potential von ausgezeichneter Bedeutung ist für jede Titration das Umschlagspotential. Sieht man deshalb als Nullpunkt der Volumen- wie der Potentialmessung grundsätzlich den Umschlagspunkt an, so erhält man für alle Titrationen gleicher Reaktionsart eine einzige Volumen-Potentialkurve; ihr Verlauf kann leicht berechnet werden.

Die allgemeine Formel einer zur Titration verwendbaren Reaktion sei $\alpha A + \beta' B' \rightleftarrows \alpha' A' + \beta B$, die potentialbestimmenden elektrochemischen Teilvorgänge

$$\alpha A - nF \rightleftarrows \alpha' A' \quad \text{und} \quad \beta' B' + nF \rightleftarrows \beta B$$[1].

Die Konzentrationen der Stoffe seien a, b', a' und b; die Gleichgewichtsbedingung ist also: $a^{\alpha} \cdot b'^{\beta'} = k \cdot a'^{\alpha'} \cdot b^{\beta}$. Für die zunächst zu betrachtenden Fälle von der Art der Chlorsilbertitration ist die Re-

[1] Merkregel: Das Zeichen ', entsprechend der Bezeichnung negativer Ionen, ist stets dem Stoff gegeben, der gegenüber seinem Umwandlungsprodukt negativer geladen ist. Die eindeutige Zuordnung von A, a, α, A', a', α' usw. ermöglicht eine einfache und klare Formulierung der Berechnungen.

aktionsgleichung in der Form $A + B' \rightleftarrows AB'$ zu schreiben. Die Konzentrationen von Stoff und Reagens im Äquivalenzpunkt werden $a_u = b'_u = \sqrt{k}$. Das zu irgendwelchen anderen Konzentrationen gehörige Potential ε_z, gemessen in $58 \cdot 10^{-3}$ Volt, ist durch die Formel gegeben:

$$\varepsilon_z - \varepsilon_u = \lg(a_z : a_u) = -\lg(b'_z : b'_u). \tag{1}$$

Es werde eine Lösung von A mit B' titriert, und es sei der Punkt betrachtet, bei dem noch $z \cdot b'_u$ an Äquivalenz fehlen; in ihm sei die Konzentration b'_z. Wird die fehlende Menge Reagens noch zugegeben, so wird sie sich zum Teil mit A umsetzen, ein anderer Teil $\vartheta b'_u$ wird frei bleiben; um diesen Betrag steigt die Konzentration an B' beim Weitertitrieren bis zum Äquivalenzpunkt; es ist also $b'_z + \vartheta b'_u = b'_u$, daher

$$b'_z = (1 - \vartheta) b'_u = x \cdot b'_u. \tag{2}$$

Da für $z = 0$ $b'_z = b'_u$ und für $z = \infty$ $b'_z = 0$ wird, ist $0 \leqq \vartheta \leqq 1$ und ebenso $0 \leqq x \leqq 1$.

Ferner: Wenn $z \cdot b'_u$ zugesetzt wurden und davon $\vartheta b'_u$ nicht reagierten, so haben sich $(z - \vartheta) b'_u$ mit der äquivalenten Menge A umgesetzt, es wird also beim Weitertitrieren bis zum Äquivalenzpunkt die Konzentration an A um $(z - \vartheta) a_u$ verringert werden. Es ist demnach

$$a_z = a_u (z + 1 - \vartheta) = a_u (z + x). \tag{3}$$

Da $a_z \cdot b'_z = k = a_u \cdot b'_u$ ist, folgt durch Multiplikation von Gleichung) (2 und 3( )

$$x \cdot (z + x) = 1 \qquad x = -\frac{z}{2} + \sqrt{\frac{z^2}{4} + 1}. \tag{4}$$

Damit ist x in seiner Abhängigkeit von z gegeben und somit auch die Abhängigkeit der Potentiale von z, denn aus Gleichung (1) und (2) bzw. (1) und (3) folgt

$$\varepsilon_z - \varepsilon_u = -\lg x = \lg(z + x). \tag{5}$$

Mit steigendem z geht x gegen 0, also $\lg(z + x)$ gegen $\lg z$. Um zu zeigen, von welchem Punkt an man $x = 0$ setzen kann, ist in Tabelle 1 die Abhängigkeit von z, $a_z : a_u$ und $\varepsilon_z - \varepsilon_u$ gegeben.

Tabelle 1. Titration der Form $A + B' \rightleftarrows AB'$. ($Ag^{\cdot} + Cl' \rightleftarrows AgCl$). Es fehlen (bzw. sind überschüssig) $z \cdot \sqrt{k}$ an A, die Konzentration an diesem Punkte ist a_z, die Umschlagskonzentration $a_u = \sqrt{k}$. Die Potentialdifferenz $\varepsilon_z - \varepsilon_u$ ist gemessen in 58 Millivolt als Einheit.

$z =$	1	2	3	4	5	10	20	30	40	50
$a_z : a_u$	1·62	2·4[illegible]	3·30	4·24	5·20	10·10	20·05	30·04	40·02	50·01
$\varepsilon_z - \varepsilon_u$	0·21	0·38	0·52	0·63	0·72	1·004	1·302	1·478	1·602	1·699
$\lg z$	0·00	0·30	0·47	0·60	0·70	1·000	1·301	1·477	1·602	1·699

Für $z = 50$ ist $a_z : a_u = z$; $\varepsilon_z - \varepsilon_u = \lg (a_z : a_u)$ ist schon von $z = 10$ an um weniger als 0·5 % und von $z = 5$ an um weniger als 3 % von $\lg z$ verschieden. Je nach der erforderlichen Genauigkeit wird man also mit der einfachen Formel

$$\varepsilon_z - \varepsilon_u = \lg z \tag{6}$$

rechnen können, wenn kein Masspunkt um weniger als $10\sqrt{k}$ oder $5\sqrt{k}$ vom Umschlagspunkt entfernt ist.

Reagieren A und B' nicht im Verhältnis $1:1$ miteinander, sondern im Verhältnis $\alpha : \beta'$, so müssen sich umgekehrt die Ladungen der einzelnen Ionen von A und B' wie $\beta' : \alpha$ zueinander verhalten. Die eben entwickelten Gleichungen ändern sich in

$$\varepsilon_z - \varepsilon_u = \frac{1}{\beta'} \lg (a_z : a_u) = -\frac{1}{\alpha} \lg (b'_z : b'_u). \tag{1a}$$

Da die Umschlagskonzentrationen $a_u : b'_u = \alpha : \beta'$ sein müssen, ist

$$a_u = \frac{\alpha}{\beta'} b'_u \quad \text{oder} \quad b'_u = \frac{\beta'}{\alpha} a_u,$$

also
$$k = a_u^{\alpha} \cdot b_u'^{\beta'} = \left(\frac{\beta'}{\alpha}\right)^{\beta'} \cdot a_u^{\alpha + \beta'} = \left(\frac{\alpha}{\beta'}\right)^{\alpha} \cdot b_u'^{\alpha + \beta'}.$$

Wenn nun wieder beim Übergang von v_z zu v_u $\vartheta_1 b'_u$ an B' nicht reagieren, also $(z - \vartheta_1) b'_u$ sich mit A umsetzen, so verbrauchen sie dabei $\frac{\alpha}{\beta'}(z - \vartheta_1) b'_u$ an A. Man erhält daher

$$b'_z = (1 - \vartheta_1) b'_u = x \cdot b'_u \tag{2a}$$

$$a_z = (z + 1 - \vartheta_1)\, a_u = a_u \cdot (x + z) \tag{3a}$$

wie vorher und, indem man nun $k = a_z^{\alpha} \cdot b_z'^{\beta'}$ bildet,

$$x^{\beta'} (z + x)^{\alpha} = 1 \tag{4a}$$

und
$$\varepsilon_z - \varepsilon_u = -\frac{1}{\alpha} \lg x = \frac{1}{\beta'} \lg (z + x). \tag{5a}$$

Für den Punkt, in dem $z \cdot b'_u$ an B' überschüssig zugegeben ist, findet man völlig entsprechend:

$$y^{\alpha} (z + y)^{\beta'} = 1 \tag{4b}$$

und
$$\varepsilon_z - \varepsilon_u = \frac{1}{\beta'} \lg y = -\frac{1}{\alpha} \lg (z + y). \tag{5b}$$

Wird nicht mit B' in eine Lösung von A, sondern mit A in eine Lösung von B' titriert, so sind in den Gleichungen (4a) und (5a) bzw. (4b) und (5b) die Koeffizienten α und β' zu vertauschen. Man erhält dann die Potentiale der Punkte, an denen noch $z \cdot a_u$ an Reagens fehlt, bzw. überschüssig zugesetzt ist.

Tabelle 1a gibt für eine Reaktion der Form $A + 2B' \rightleftarrows AB'_2$, z. B. $Hg^{\cdot\cdot} + 2J' \rightleftarrows HgJ_2$ die berechneten Zahlenwerte von z, x bzw. y und $\varepsilon_z - \varepsilon_u$.

Tabelle 1a. Titration der Form $A + 2B' \rightleftarrows AB'_2$. Beispiel: Es werde Jodid mit $Hg^{\cdot\cdot}$ titriert, also B' mit einer Lösung von A. $\varepsilon_u - \varepsilon_z$ und Δ_ε gemessen mit 58 Millivolt als Einheit.

Es fehlen $z \cdot a_u$ an Äquivalenz.

$z =$	0	1	2	3	4	5	10	20	30	40	50
$x =$	1	0·47	0·21	0·10	0·06	0·04	0·01				
$\varepsilon_u - \varepsilon_a$	0	0·16	0·34	0·49	0·61	0·70	1·00	1·30	1·48	1·60	1·70
$\Delta\varepsilon =$	0·16	0·18	0·15	0·12	0·09	1·00	0·30	0·18	0·12	0·10	
für	$\Delta v = a_u$					$\Delta v = 10 a_u$					

Es sind $z \cdot a_u$ überschüssig zugesetzt.

$z =$	0	1	2	3	4	5	10	20	30	40	50
$y =$	1	0·75	0·62	0·53	0·47	0·44	0·31	0·22	0·18	0·16	0·14
$\varepsilon_z - \varepsilon_u$	0	0·12	0·21	0·28	0·33	0·37	0·51	0·65	0·74	0·80	0·85
$\Delta_\varepsilon =$	0·12	0·09	0·07	0·05	0·04	0·51	0·14	0·09	0·06	0·05	
für	$\Delta v = a_u$					$\Delta v = 10 a_u$					

Die Tabelle zeigt, dass nach dem bisher üblichen Verfahren bei unsymmetrischen Titrationen der Endpunkt oftmals merklich falsch bestimmt werden wird. Werden z. B. folgende Potentialschritte gemessen: 7·0; 10·4; 17·4; 58·0; 29·6; 8·1 Millivolt, also ein leicht zu messender Gang mit einem deutlich ausgeprägten Höchstwert, so würde man den Endpunkt in die Mitte des Massteiles mit dem Potentialschritt von 58 Millivolt legen; in Wahrheit liegt er genau am Ende dieses Massteiles. Berücksichtigt man, dass bei einer Titration dieser Art symmetrisch zum Endpunkt gelegene, gleich grosse Reagenszusätze vor dem Umschlag ungefähr die doppelte Potentialänderung hervorrufen müssen, wie vor dem Umschlag, so wird man die Potentialschritte von 58 und 29·6 oder 17·4 und 8·1 als ungefähr gleichgelagert ansehen und daher entsprechend der auf S. 6 gegebenen Näherungsregel den Endpunkt richtig abschätzen.

Bei noch kleineren Reagenszusätzen, aber ebenfalls noch sehr gut messbaren Potentialgängen können noch viel grössere Fehler entstehen.

Der Messreihe 5·2; 7·0; 8·7; 10·4; 9·3; 7·0; 5·2; 4·1; 2·9 Millivolt würde man bisher einen Endpunkt in der Mitte des Massteiles mit 10·4 Millivolt Potentialänderung zugeschrieben haben; in Wirklichkeit ist er auf das Ende des nächstfolgenden zu legen.

Zur genaueren Festlegung des Endpunktes soll im folgenden die relative Grösse der einzelnen Potentialschritte in ihrer Abhängigkeit von der Lage des Endpunktes näher untersucht werden, zunächst wieder bei einer symmetrischen Reaktion von der Art der Chlorsilberfällung. Es ist zweckmässig, dabei allgemeine Symbole für Masspunkte, Massteile und Potentialschritte einzuführen. Als Bezugspunkt dient dabei stets der Umschlag; es wird ein Fortschreiten von ihm weg mit „nach aussen", eine Verschiebung auf ihn zu mit „nach innen" bezeichnet.

Der Umschlagsmassteil heisse M_u, die vor ihm liegenden rückschreitend M_1, M_2, M_3 usw., die auf ihn folgenden fortschreitend M_{I}, M_{II}, M_{III} usw. Die entsprechenden Potentialschritte heissen Δ_1, Δ_2 bzw. Δ_{I}, Δ_{II} usw., die M_u begrenzenden Masspunkte v_1 und v_{I} und nach aussen weiter v_2, v_3 bzw. v_{II}, v_{III} usw., die zugehörigen Potentiale ε mit entsprechenden Indizes.

Es ergibt sich daraus folgendes allgemeine Bild:

Massteile		M_3		M_2		M_1		M_u		M_{I}		M_{II}		M_{III}	
Masspunkte	v_4		v_3		v_2		v_1	v_u	v_{I}		v_{II}		v_{III}		v_{IV}
Potentiale	ε_4		ε_3		ε_2		ε_1	ε_u	ε_{I}		$\varepsilon_{\mathrm{II}}$		$\varepsilon_{\mathrm{III}}$		$\varepsilon_{\mathrm{IV}}$
Potentialschritte		Δ_3		Δ_2		Δ_1		Δ_u		Δ_{I}		Δ_{II}		Δ_{III}	

Der einzelne Reagenszusatz beträgt $\Delta_v = v_2 - v_3 = v_1 - v_2 = v_{\mathrm{I}} - v_1$ usw.

Gemessen wird die Reihe der v und der ε bzw. der Potentialschritte Δ_ε; berechnet werden soll die Lage von v_u zwischen v_1 und v_{I}, also der Quotient $(v_u - v_1):(v_{\mathrm{I}} - v_1)$. Dieser Quotient heisse ϱ. Es ist nach dem bisher Ausgeführten ohne weiteres möglich, die Grösse der einzelnen Potentialschritte in ihrer Abhängigkeit von ϱ zu berechnen, wie die folgende Übersicht über die Konzentration der reagierenden Stoffe an den einzelnen Massteilen und die daraus berechneten Potentialschritte zeigt. Dabei ist angenommen, dass eine Lösung von A mit B' titriert wird, und dass kein Masspunkt näher als $5\sqrt{k}$ am Endpunkt liegt, so dass $\varepsilon_z - \varepsilon_u = \lg z$ gesetzt werden kann.

Im Überschuss ist:	*A*			*B'*		
Massteile (zugefügte Reagensmenge)	v_3	v_2	v_1	v_{I}	v_{II}	v_{III}
Differenz gegen v_u $(r = \Delta_v : \sqrt{k})$	$(2+\varrho)\,r$	$(1+\varrho)\,r$	$\varrho\, r$	$(1-\varrho)\,r$	$(2-\varrho)\,r$	$(3-\varrho)\,r$

Potentialschritte	$\lg \frac{2+\varrho}{1+\varrho}$	$\lg \frac{1+\varrho}{\varrho}$	$\lg \frac{1}{\varrho(1-\varrho)r^2}$	$\lg \frac{2-\varrho}{1-\varrho}$	$\lg \frac{3-\varrho}{2-\varrho}$
	Δ_2	Δ_1	Δ_u	Δ_{I}	Δ_{II}

Die beiden dem Umschlagsmassteil benachbarten Potentialschritte Δ_1 und Δ_{I} werden offensichtlich gleich gross sein, wenn $v_u = \frac{v_1 + v_{\mathrm{I}}}{2}$ also $\varrho = 0{\cdot}5$ ist; sie werden um so verschiedener in ihrer Grösse sein, je mehr sich ϱ von diesem Wert entfernt. Es scheint also denkbar, den Quotienten dieser beiden Potentialschritte als Mass für die Lage des Endpunktes zu verwenden.

Tatsächlich ist dieser Weg gangbar; wenn man

$$q = \Delta_1 : \Delta_{\mathrm{I}} = \lg \frac{1+\varrho}{\varrho} : \lg \frac{2-\varrho}{1-\varrho}$$

für genügend viele Werte von ϱ berechnet und die Abhängigkeit in Form einer Tabelle oder Kurve darstellt, so kann man daraus umgekehrt für jedes gemessene q den zugehörigen Wert von ϱ entnehmen.

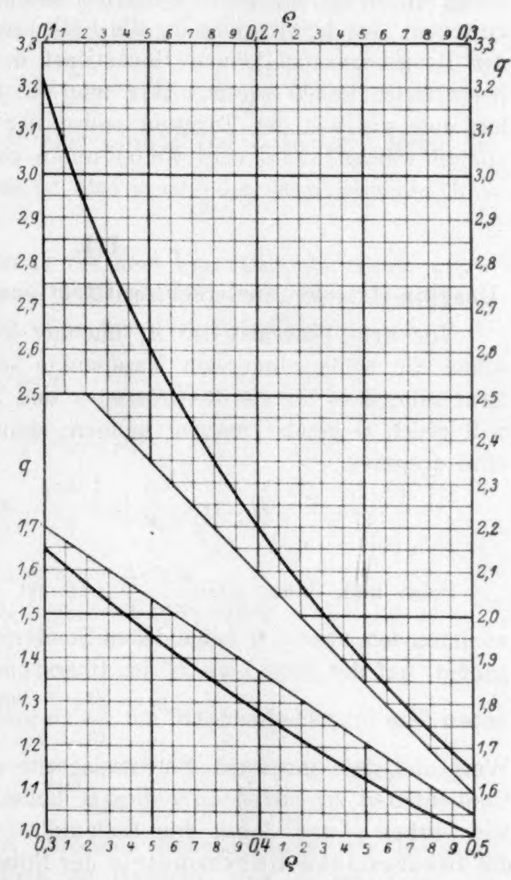
Tabelle 2 und das zugehörige Kurvenblatt geben diese Abhängigkeit. Es genügt, die Werte für $\varrho < 0{\cdot}5$ also $q > 1$ zu berechnen; findet man bei einer Messung $q < 1$, so bildet man $1 : q = \Delta_{\mathrm{I}} : \Delta_1$ und findet damit $1 - \varrho$.

Tabelle 2. $q = \Delta_1 : \Delta_{\mathrm{I}}$ als Funktion von ϱ.

$\varrho =$	0·15	0·20	0·25	0·30	0·35	0·40	0·45	0·50
$q =$	2·62	2·21	1·90	1·65	1·45	1·28	1·13	1·00

Liegt ein Masspunkt in unmittelbarer Nähe des Umschlagspunktes („Endmasspunkt“), so darf man den an ihn grenzenden Potentialschritt Δ_1 oder Δ_{I} für diese Rechnung nicht verwenden, zunächst weil die Anwendung der vereinfachten Potentialformel dann nicht zulässig ist. Aber auch abgesehen davon ist das an diesem Punkte gemessene Potential, also die Grösse der an ihn grenzenden Potentialschritte sehr unsicher, weil in nächster Nähe des Umschlagspunktes die unvermeid-

lichen kleinsten Fehler der Volumenmessung äusserst grosse Änderungen des Potentials bewirken. Dass ein Masspunkt so liegt, kann mühelos erkannt werden (man vergleiche Reihe 3 in Beispiel I). Es verrät sich daran, dass q grösser wird als 2·5 oder kleiner 0·4, und dass neben dem grössten Potentialschritt Δ_u noch ein zweiter, Δ_1 oder Δ_I, wesentlich grösser wird, als alle anderen. Es steht dann sofort fest, dass der zwischen diesen beiden Potentialschritten liegende Masspunkt Endmasspunkt ist, also in erster Annäherung gleich v_u zu setzen ist.



Kurve 2. $q = \Delta_1 : \Delta_I$ als Funktion von ϱ.

Zur genaueren Festlegung des Endpunktes muss man in diesem Fall die Messung entweder wiederholen, und zwar indem man kleinere Reagenszusätze anwendet oder vor Beginn der Messung aus einer feinen Pipette ein wenig Reagens zugibt, so dass die Lage der Masspunkte gegen den Umschlagspunkt verschoben wird; man erhält dann eine Messreihe, bei der ϱ näher an 0·5 liegt. Waren in der ersten Messung die einzelnen Potentialschritte nur klein, dann kann man statt dessen einfach in dieser Messung die beiden grössten Potentialschritte zusammenfassen und beiderseits nach aussen zu die beiden folgenden. Man erhält so für den doppelten Reagenszusatz drei Potentialschritte, von denen der mittlere viel grösser ist, als die beiden äusseren, untereinander nahezu gleichen (denn in dieser Reihe ist ja ϱ nahezu gleich 0·5). Diese Reihe kann daher sehr genau ausgewertet werden.

Ist $\Delta_v = 10\sqrt{k}$, so versagt dieses Verfahren der Endpunktsbestimmung, weil dann ε_2 nicht einfach gleich lg z gesetzt werden kann, wie dies zur Berechnung der Kurven angenommen wurde. Es ist also nur brauchbar, um mit weniger Messungen die gleiche Genauigkeit wie bisher zu erreichen, nicht aber, um sehr flache Potentialkurven auszuwerten, das heisst nicht für die Fälle, in denen eine Verkleinerung der Reagenszusätze keinen Höchstwert der Potentialänderung mehr hervortreten lassen würde. Wie man in diesen Fällen zu verfahren hat und wie aus der Titration selbst der Quotient $r = \Delta v : \sqrt{k}$ bestimmt werden kann, wird weiter unten gezeigt werden.

III.

Unsymmetrische Niederschlagstitrationen: $\alpha A + \beta' B' \rightleftarrows A_\alpha B'_{\beta'}$.

Vor dem Umschlag sei A, nachher B' im Überschuss, und es sollen die beiden innersten Masspunkte so weit vom Umschlag entfernt sein, dass für sie die Grössen x und y der Potentialformeln auf S. 9 gleich 0 gesetzt werden können, dann folgt aus dieser Formel ohne weiteres

$$\Delta_1 : \Delta_\mathrm{I} = \frac{\alpha}{\beta'} \lg \frac{1+\varrho}{\varrho} : \lg \frac{2-\varrho}{1-\varrho}.$$

Setzt man daher $q = \frac{\beta'}{\alpha} \cdot \frac{\Delta_1}{\Delta_\mathrm{I}}$, so ist der allgemeine Fall vollkommen dem zunächst behandelten Sonderfall $\alpha = \beta'$ angeglichen. Es genügt, auf der Seite, wo B' im Überschuss ist, den Potentialschritt neben dem Umschlagsmassteil mit $\frac{\beta'}{\alpha}$ zu multiplizieren und aus diesem Wert und dem innersten Potentialschritt auf der anderen Seite den Quotienten q zu bilden. Zu diesem findet man aus Kurve 2 genau wie vorher ϱ und damit den Endpunkt. Der Quotient $\beta' : \alpha$ heisse die theoretische Unsymmetrie der Potentialkurve; es wird weiter unten nachgewiesen werden, dass vielfach die Titrierungen nicht dem Gesetz dieser theoretischen Unsymmetrie folgen. Bei der Titration von Eisen mit Permangat verhalten sich z. B. die durch gleiche Reagenszusätze vor und nach dem Umschlag verursachten Potentialänderungen durchaus nicht wie 5 : 1. Man hat in diesen Fällen mit einem Faktor U, der praktischen Unsymmetrie der Potentialkurve genau so zu rechnen, wie vorstehend für die theoretische angegeben. U kann aus der Messung selbst bestimmt werden.

IV.

Der allgemeinste Fall: Unsymmetrische, homogene Titrationen der Form $\alpha A + \beta' B' \rightleftarrows \alpha' A' + \beta B$.

Es seien N_A und N_B die Normalpotentiale der elektrochemischen Teilvorgänge (wie alle Potentiale gemessen in Vielfachen von 58 Millivolt), dann ist das Gleichgewichtspotential in der Lösung

$$\varepsilon_G = N_A + \lg \frac{a^\alpha}{a'^{\alpha'}} = N_B + \lg \frac{b^\beta}{b'^{\beta'}}.$$

Wieder werde mit B' in eine Lösung von A titriert, deren Anfangskonzentration a_0 sei; es ist also $v_u = \frac{\beta'}{\alpha} \cdot a_0$ das gesuchte Umschlagsvolumen an B'.

Wir betrachten die Punkte vor dem Umschlag, in denen v_1, v_2 usw. an B' zugesetzt ist, und nach dem Umschlag bei den Reagenszusätzen v_{I}, v_{II} usw. Es ist dann vor dem Umschlag:

$$a'_1 = \frac{\alpha'}{\beta'} v_1 \qquad a_1 = a_0 - \frac{\alpha}{\beta'} v_1 = \frac{\alpha}{\beta'} (v_u - v_1)$$

$$\varepsilon_1 = N_A + \lg \frac{\alpha^\alpha}{\alpha'^{\alpha'}} \beta'^{(\alpha' - \alpha)} \cdot \frac{(v_u - v_1)^\alpha}{v_1^{\alpha'}}$$

$$= N_A + \lg \frac{\alpha^\alpha}{\alpha'^{\alpha'}} \beta'^{(\alpha' - \alpha)} + \alpha \lg (v_u - v_1) - \alpha' \lg v_1$$

$$= C_1 + \alpha \lg (v_u - v_1) - \alpha' \lg v_1$$

$$\varepsilon_2 = C_1 + \alpha \lg (v_u - v_2) - \alpha' \lg v_2 \quad \text{usw.}$$

Nach dem Umschlag ist:

$$b_1 = \frac{\beta}{\beta'} v_u = \text{const.} \qquad b' = v_{\mathrm{I}} - v_u$$

$$\varepsilon_{\mathrm{I}} = N_B + \lg \frac{b^\beta}{(v_{\mathrm{I}} - v_u)^{\beta'}} = N_B + \beta \lg b - \beta' \lg (v_{\mathrm{I}} - v_u)$$

$$= C_2 - \beta' \lg (v_{\mathrm{I}} - v_u).$$

Man betrachte Δ_v, den einzelnen Reagenszusatz, als Bruchteil von v_u, dem Gesamtverbrauch an Reagens, und es sei $\Delta_v = v_u : s$ also $v_u = s \cdot \Delta_v$.

Es ist dann:

$$v_1 = v_u - \varrho \Delta v = \Delta v (s - \varrho)$$

$$v_2 = v_u - (1 + \varrho) \Delta v = \Delta v (s - \varrho - 1)$$

$$v_3 = v_u - (2 + \varrho) \Delta v = \Delta v (s - \varrho - 2) \quad \text{usw.}$$

$$v_{\mathrm{I}} = v_u + (1 - \varrho) \Delta v = \Delta v (s - \varrho + 1)$$

$$v_{\mathrm{II}} = v_u + (2 - \varrho) \Delta v = \Delta v (s - \varrho + 2) \quad \text{usw.}$$

$$\begin{aligned}
\varepsilon_1 &= C_1 + \alpha \lg (v_u - v_1) - \alpha' \lg v_1 \\
&= C_1 + \alpha \lg \varrho \Delta v + \alpha' \lg (s - \varrho) \Delta v \\
&= C_1 + (\alpha - \alpha') \lg \Delta v + \alpha \lg \varrho - \alpha' \lg (s - \varrho) \\
&= \bar{C}_1 + \alpha \lg \varrho - \alpha' \lg (s - \varrho) \\
\varepsilon_2 &= \bar{C}_1 + \alpha \lg (1 + \varrho) - \alpha' \lg (s - \varrho - 1)
\end{aligned}$$

$$\Delta_1 = \varepsilon_2 - \varepsilon_1 = \alpha \lg \frac{1 + \varrho}{\varrho} - \alpha' \lg \frac{s - \varrho - 1}{s - \varrho}$$

$$\begin{aligned}
\varepsilon_{\mathrm{II}} &= C_2 - \beta' \lg (v_1 - v_u) = C_2 - \beta' \lg (1 - \varrho) \Delta v \\
&= C_2 - \beta' \lg \Delta v - \beta' \lg (1 - \varrho) \\
&= \bar{C}_2 - \beta' \lg (1 - \varrho) \\
&= \bar{C}_2 - \beta' \lg (2 - \varrho)
\end{aligned}$$

$$\Delta_{\mathrm{I}} = \varepsilon_{\mathrm{I}} - \varepsilon_{\mathrm{II}} = \beta' \lg \frac{2 - \varrho}{1 - \varrho}$$

$$\frac{\Delta_1}{\Delta_{\mathrm{I}}} = \frac{\alpha}{\beta'} \frac{\lg \frac{1 + \varrho}{\varrho}}{\lg \frac{2 - \varrho}{1 - \varrho}} - \frac{\alpha'}{\beta'} \frac{\lg \frac{s - \varrho - 1}{s - \varrho}}{\lg \frac{2 - \varrho}{1 - \varrho}}.$$

Ist s gross gegen 1, dann wird $s - \varrho - 1 = s - \varrho$ und

$$\lg \frac{s - \varrho - 1}{s - \varrho} = 0.$$

Damit fällt der zweite Summand fort, und man erhält für $\Delta_1 : \Delta_{\mathrm{I}}$ den gleichen Ausdruck, wie bei der Fällungstitration.

Chemisch bedeutet das: Man kann mit den Formeln der Fällungstitration rechnen, wenn der einzelne Reagenszusatz gegenüber dem Gesamtverbrauch an Reagens so klein ist, dass sich in dem Massteil unmittelbar vor dem Umschlag die Konzentration an den entstehenden Stoffen nicht mehr merklich ändert. Man kann sie dann, ebenso wie die Konzentration aller sonst noch mitreagierenden, aber in grossem Überschuss vorhandenen Stoffe als konstant ansehen und die Potentialgleichung schreiben: $\varepsilon = \text{const.} + \lg \frac{a^{\alpha}}{a'^{\alpha'}}$.

Auch hieraus folgt die Übereinstimmung mit den Bedingungen der Fällungstitrationen.

Betragen bei einer Messung die einzelnen Reagenszusätze 0·1 cm³ und werden insgesamt 10 cm³ Reagens verbraucht, oder mehr, so ist $s = 100$, was mehr als ausreichend ist, um den zweiten Summanden vernachlässigen zu können.

Damit wäre die Aufgabe in ihrem ersten Teile gelöst; denn wenn man mit $^1/_{10}$ norm. Lösungen titriert und in der Umschlagsgegend stets 0·2 cm³ Reagens zusetzt, so ist dies bei fast allen üblichen Analysenarten ausserordentlich viel mehr, als der Umschlagskonzentration an Reagens entspricht. (Ohne jede Rechnung sieht man dies daraus, dass in der Volumen-Potentialkurve einer sehr beträchtlichen Potentialänderung eine gar nicht angebbare Volumenänderung entspricht, dass also die Kurve ein merkliches Stück so gut wie geradlinig und parallel zur Potentialachse verläuft). Auswertung in der angegebenen Weise sollte daher den Endpunkt auf etwa 0·02 cm³, d. h. genauer festlegen, als es sonst bei tropfenweisem Reagenszusatz möglich ist. In dem auf S. 13 erwähnten Falle lässt die erste Bestimmung nur erkennen, dass der Endpunkt um 0·03 bis 0·04 cm³ vor oder nach einem Masspunkt liegt; wiederholt man aber die Bestimmung noch einmal mit um 0·1 cm³ verschobenen Masspunkten, so lässt sich diese Reihe nun sicher sehr genau auswerten. Bei sehr vielen Analysenarten ist die gleiche Art der Auswertung noch bis zu weit kleineren Reagenszusätzen zulässig; wann sie aus theoretischen Gründen nicht mehr angewendet werden kann, ergibt im Zweifelsfalle die Berechnung nach S. 18, 19. Dass sie tatsächlich die erwarteten Ergebnisse liefert, zeigen die weiter unten angeführten Messreihen.

Die Grösse der einzelnen Reagenszusätze, bei denen man mit den empfindlichsten Messanordnungen eben noch einen deutlich erkennbaren Höchstwert des Potentialschrittes erhält, scheint in der Grössenordnung der Umschlagskonzentration zu liegen. So konnten E. Lange und E. Schwartz[1]) in einer sehr sorgfältigen Arbeit bei der Messung von Silber und Chlorid den Höchstwert noch erkennen, wenn drei Tropfen (etwa 0·1 cm³) $^1/_{500}$ norm. Lösung auf 100 cm³ Flüssigkeit zugesetzt wurden, also $2 \cdot 10^{-6}$ Mol/Liter, d. h. $0{\cdot}2 \cdot \sqrt{k}$. Bei eigenen Versuchen mit einer nicht so empfindlichen, dem praktischen Gebrauch angepassten Anordnung gab ein Tropfen $^1/_{40}$ norm. Lösung auf 100 cm³, also 10^{-5} Mol-Liter $= \sqrt{k}$ einen sehr deutlichen Potentialgang. Um zu sehen, ob und wie man durch rechnerische Auswertung der Messungen das Ergebnis genauer festlegen kann, wird es sich empfehlen, die Potentialkurve in unmittelbarer Nähe des Wendepunktes zu betrachten, also für den Fall sehr kleiner Reagenszusätze, und dann zu sehen, bis zu welcher Grösse von Δ_v man die dabei gewonnenen Rechenregeln noch verwenden kann.

---

1) Zeitschr. f. Elektrochemie **32**, 240 (1926).

V.

Wir betrachten zunächst wieder den Fall der Reaktion $A + B' = AB'$ und bilden zu der Reihe der Potentialschritte noch die der zweiten Differenzen. Die allgemeine Anordnung ist danach

Masspunkte	v_2		v_1		(v_u)		v_I		v_{II}
Potentiale	ε_2		ε_1		(ε_u)		ε_I		ε_{II}
Potentialschritte . .		Δ_1			Δ_u			Δ_I	
Zweite Differenzen			$\Delta_u - \Delta_1$				$\Delta_I - \Delta_u$		

Die Vermutung spricht dafür, dass für sehr kleine Δ_v der v_u entsprechende Höchstwert der Potentialschritte aus dem Nullwert der zweiten Differenzen bestimmt werden kann, dass also, wenn wieder $\frac{v_u - v_1}{\Delta_u} = \varrho$ gesetzt wird, der Quotient

$$\tau = \frac{\Delta_u - \Delta_1}{(\Delta_u - \Delta_1) - (\Delta_1 - \Delta_u)} = \frac{\Delta_u - \Delta_1}{2\Delta_u - \Delta_1 - \Delta_I} = \varrho$$

werden wird.

Aus Gleichung (3) und (4) auf S. 8 folgt:

$$\frac{a_z}{a_u} = \frac{z}{2} + \sqrt{1 + \frac{z^2}{4}} = 1 + \frac{z}{2} + \frac{z^2}{8} + \cdots,$$

wobei der einzelne Reagenszusatz so klein gegen a_u sei, dass auch für die Masspunkte v_2 und v_{II} noch z klein gegen 1 ist; es können dann die folgenden Glieder vernachlässigt werden. Nach dieser Gleichung sind durch z und ϱ die Konzentrationen an den einzelnen Masspunkten gegeben, daraus kann man in bekannter Weise die Potentialdifferenzen gegen das Umschlagspotential und somit die einzelnen Potentialschritte berechnen und erhält tatsächlich für diese sehr kleinen Reagenszusätze

$$\tau = \frac{\Delta_u - \Delta_1}{2\Delta_u - \Delta_1 - \Delta_I} = \varrho.$$

Um nun die Endpunktsbestimmung auch für etwas grössere Reagenszusätze ausführen zu können, bei denen diese Beziehung nicht mehr gilt, tabelliert man wieder die Abhängigkeit von τ, ϱ und $r = \Delta_v : \sqrt{k}$ [1]).

Man sieht aus Tabelle 3 und Kurve 3 (S. 20), dass mit wachsendem r τ immer mehr von ϱ verschieden wird; man muss also r kennen, um ϱ aus τ finden zu können. Ist die Gleichgewichtskonstante der zur Titration benutzten Reaktion bekannt, so kann man aus der Grösse

[1]) Auch hier genügt es, die Werte für $\varrho < 0{\cdot}5$, also $\tau < 0{\cdot}5$ zu berechnen; für $\tau > 0{\cdot}5$ findet man aus $\frac{\Delta_I - \Delta_u}{2\Delta_u - \Delta_1 - \Delta_I} = 1 - \tau$ in gleicher Weise $1 - \varrho$.

des bekannten Reagenszusatzes und der bekannten Umschlagskonzentration des Reagens r als Quotienten dieser beiden Grössen bilden. Ist sie nicht bekannt, so kann man, viel einfacher und viel genauer, als bisher angenommen, die Gleichgewichtskonstante der Reaktion aus der Titration selbst berechnen. Es ist nämlich offensichtlich Δ_u um so grösser gegenüber den benachbarten Potentialschritten Δ_1 und Δ_{I}, je grösser Δ_v gegenüber $\sqrt{k}$ ist. Zweckmässig tabelliert man den Quotienten $p = \dfrac{\Delta_u}{\Delta_1 + \Delta_{\mathrm{I}}}$ als Funktion von r und ϱ. Die Zahlen der Tabelle 4 und Kurve 4 (S. 22, 23) zeigen diese Abhängigkeit.

Tabelle 3. $\tau = \dfrac{\Delta_u - \Delta_1}{2\Delta_u - \Delta_1 - \Delta_{\mathrm{I}}}$ als Funktion von ϱ und r (oder $1 - \tau$ von $1 - \varrho$ und r). $r = \Delta_v : \sqrt{k}$. $\varrho = (v_u - v_1) : (v_{\mathrm{I}} - v_1)$.

r	$\varrho =$	0·5	0·4	0·3	0·2	0·1
1	$\tau =$	0·5	0·413	0·323	0·227	0·123
5	$\tau =$	0·5	0·457	0·407	0·336	0·221
10	$\tau =$	0·5	0·472	0·438	0·385	0·282
15	$\tau =$	0·5	0·478	0·451	0·408	0·317
20	$\tau =$	0·5	0·481	0·458	0·421	0·340

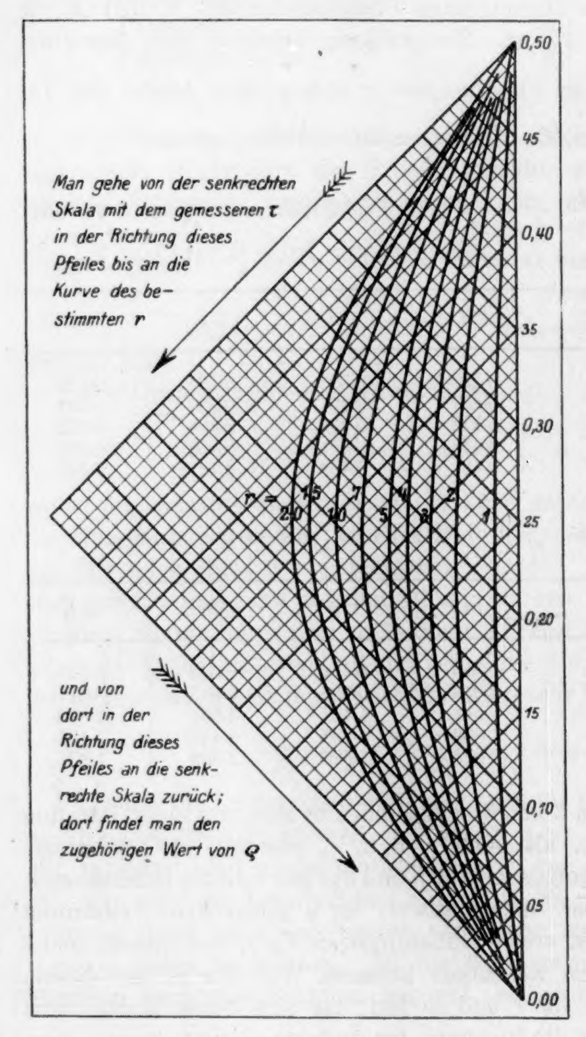
Tabelle 4. $p = \dfrac{\Delta_u}{\Delta_1 + \Delta_{\mathrm{I}}}$ als Funktion von r und ϱ.

r	$\varrho =$	0·5	0·4	0·3	0·2	0·1
1	$p =$	0·555	0·555	0·554	0·552	0·549
5	$p =$	1·064	1·046	0·995	0·915	0·817
10	$p =$	1·546	1·511	1·407	1·235	1·010
15	$p =$	1·876	1·832	1·698	1·472	1·156
20	$p =$	2·122	2·072	1·920	1·659	1·277

Die Kurvenscharen 3 und 4 ermöglichen es nun, aus einer Titration sowohl den Endpunkt, als auch r, d. h. a_u oder b'_u, zu bestimmen. Man bildet aus den Potentialschritten p und aus den zweiten Differenzen τ, das zunächst als grober Näherungswert für ϱ gelten kann, entnimmt damit aus Tafel 4 einen ersten Näherungswert für r, mit diesem und τ aus Tafel 3 einen schon wesentlich besseren Wert für ϱ, mit diesem wieder einen besseren für r und so fort, bis sich beide Werte nicht mehr ändern. Da man die Richtung der Änderung kennt, kommt man sehr rasch zu diesem Erfolg; Beispiele sind bei der Beschreibung der Versuche gegeben.

VI.

Für „homogene“ Titrationen gelten wieder die gleichen Berechnungen, falls der einzelne Reagenszusatz gegenüber dem Gesamtverbrauch an Reagens klein ist.



Kurven 3.

$$\tau = \frac{\Delta_u - \Delta_1}{2\,\Delta_u - \Delta_1 - \Delta_I}$$ als Funktion von ϱ und r.

VII.

Für unsymmetrische Titrationskurven, also Reaktionsgleichungen mit ungleichen Koeffizienten α und β', gleichgültig, ob Niederschlags- oder homogene Titrationen, ist bei kleinem Δ_v eine allgemeine Ableitung einer Interpolationsformel nicht möglich, weil in unmittelbarer Nähe eines Wendepunktes jede Kurve als symmetrisch in bezug auf den Wendepunkt anzusehen ist, also selbst die theoretische Unsymmetrie einer Kurve sich bei der Annäherung an den Wendepunkt in nicht allgemein berechenbarer Weise ändern muss. Sie wäre auch deswegen bedeutungslos, weil, wie auf S. 14 erwähnt, die gemessenen Kurven überhaupt viel weniger unsymmetrisch verlaufen, als die theo-

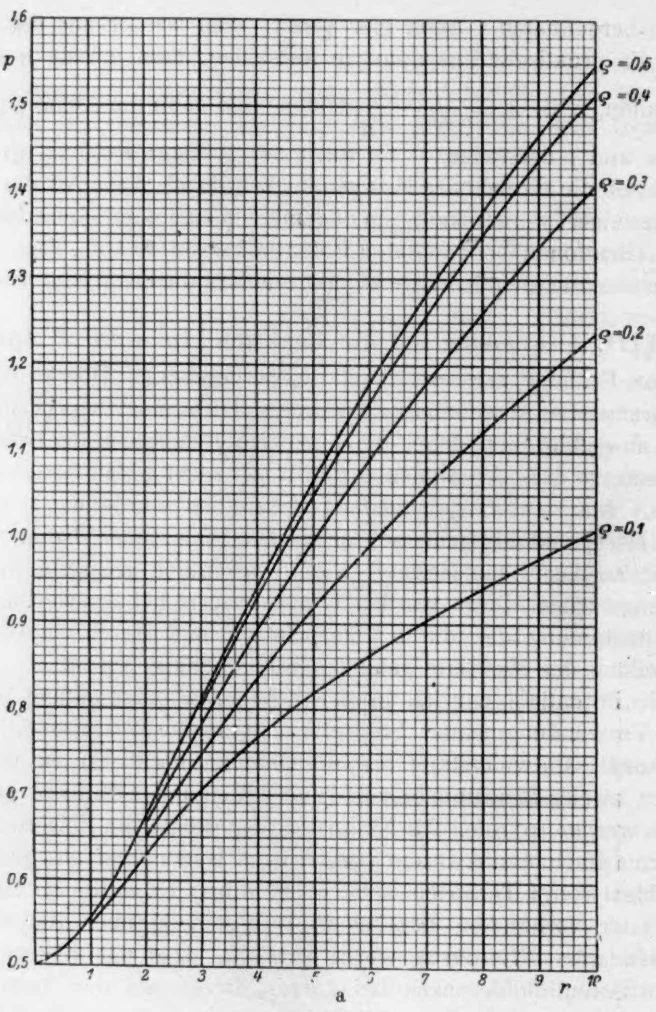
retisch berechneten. Auch hier könnte man wieder aus der Messung selbst die praktische Unsymmetrie feststellen; man müsste noch einen Quotienten, z. B. $\pi = \frac{\Delta_1 - \Delta_2}{\Delta_I - \Delta_{II}}$ bilden, und dann die Abhängigkeit von π, ϱ, τ und p darstellen. — Es soll einer späteren Prüfung vorbehalten bleiben, ob die erreichbare Messgenauigkeit durch diese Art der Berechnung gesteigert werden kann; im allgemeinen sind nämlich die bei den üblichen Titrationen beobachteten Potentialkurven so steil, dass diese Art der Auswertung nicht in Frage kommt, sondern die Ermittlung von ϱ aus q.

VIII. Anwendung auf die Reaktion $Ag^{\cdot} + Cl' \rightleftarrows AgCl$.

Zur Prüfung der vorstehend wiedergegebenen Überlegungen auf ihre praktische Anwendbarkeit wurden Titrationen von Chlorid mit Silber ausgeführt und dabei die einzelnen Reagenszusätze recht klein bemessen, so dass der Äquivalenzpunkt als recht genau festgelegt gelten konnte. Aus den so gewonnenen Messreihen wurde dann nur jeder zweite Masspunkt als gemessen angesehen (bzw. jeder dritte, vierte ... zehnte), so dass neue Messreihen mit wesentlich grösseren Massteilen erhalten wurden. Diese wurden nun rechnerisch ausgewertet und die Übereinstimmung der durch Interpolation und durch experimentelle Unterteilung der Massteile gefundenen Endpunkte geprüft.

Die Potentiale wurden in der Kompensationsschaltung gemessen unter Verwendung einer Stöpselbrücke nach Wilsmore, die bei 200 Ohm Gesamtwiderstand bis 0·05 Ohm unterteilt war, so dass beim Anlegen zweier Bleisammler von rund 4 Volt auf 1 Millivolt genau gemessen werden konnte. Als Nullinstrument diente ein Zeigerinstrument der Firma Hartmann & Braun von 57 Ohm Widerstand und einer Empfindlichkeit von 1 Teilstrich $= 8{\cdot}3 \cdot 10^{-8}$ Amp.; es wurde so mit einem Morsetaster verbunden, dass es in Ruhestellung über 1000 Ohm geschlossen war. Hierdurch wurde erreicht, dass das Instrument auf kleinste Potentialdifferenzen bei kurzem Druck auf den Taster sofort ansprach und nach Loslassen des Tasters mit genügender Geschwindigkeit und ohne zu pendeln in die Ruhelage zurückging.

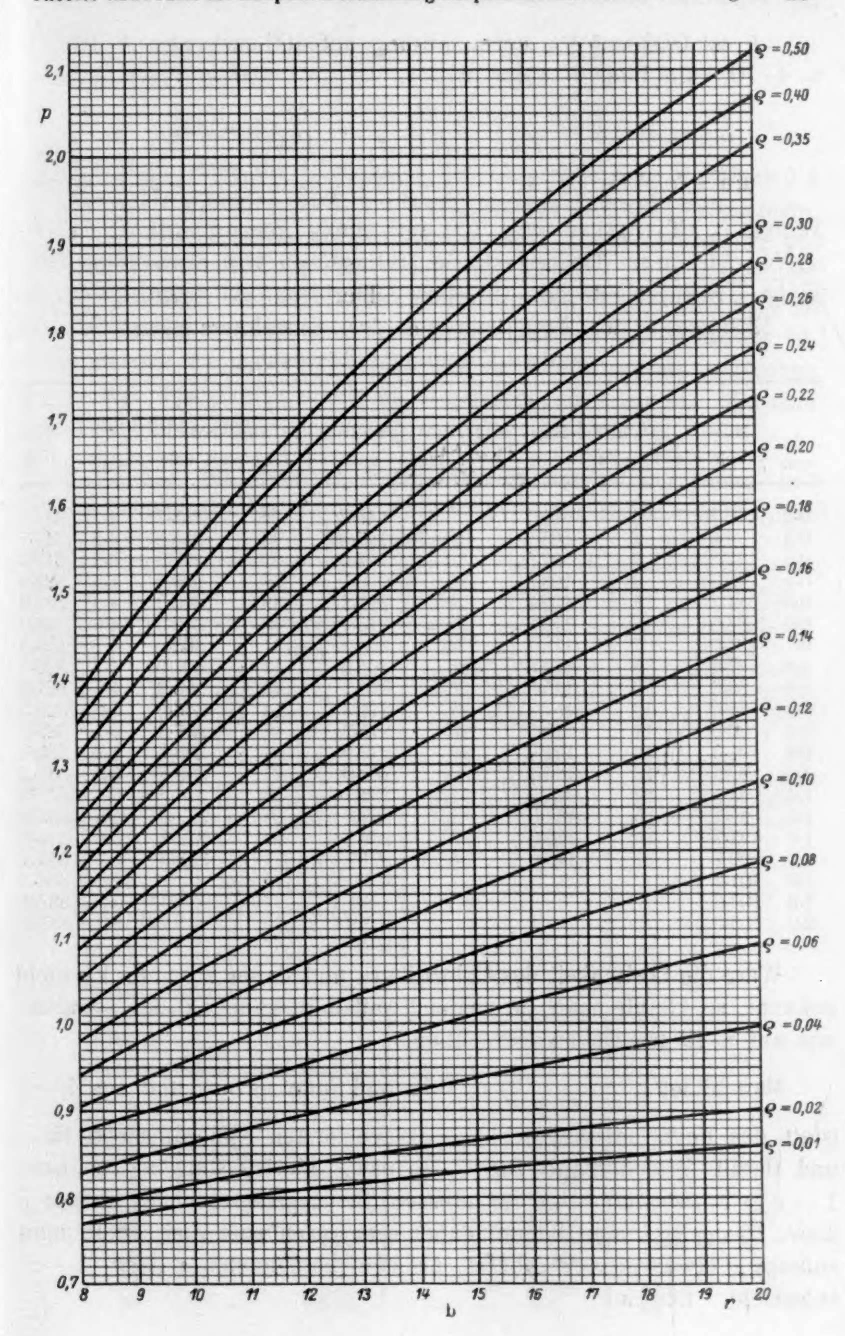
Die ersten Messungen wurden mit $^1/_{10}$ norm. Lösungen durchgeführt, wobei anfangs und am Schluss Zehntel Kubikzentimeter, dann einzelne Tropfen zugefügt wurden; durch Auszählen wurden 51 Tropfen $= 2{\cdot}00$ cm³ bestimmt, also 1 Tropfen $= 0{\cdot}0392$ cm³. Die Tabelle 5 gibt das Mittel aus drei gut übereinstimmenden Versuchsreihen; es ist anzunehmen, dass sich durch diese Mittelbildung kleine Fehler, bedingt durch die Schwankungen der Tropfengrösse usw., zum Teil ausgeglichen haben.



Kurven 4. a (oben) und b (rechts). $p = \frac{\Delta_u}{\Delta_1 + \Delta_{\mathrm{I}}}$ als Funktion von r und ϱ.

Die Potentialschritte am Umschlag sind:

	v_2	Δ_1	v_1	Δ_u	v_{I}	Δ_{I}	v_{II}	
	19		20		21		22	Tropfen
ε	1570		1760		2066		2314	
Δ_ε		190		306		248		} $\cdot 10^{-4}$ Volt.
Zweite Differenzen			+ 116		− 58			


p
2,1
2,0
1,9
1,8
1,7
1,6
1,5
1,4
1,3
1,2
1,1
1,0
0,9
0,8
0,7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
r
ϱ = 0,50
ϱ = 0,40
ϱ = 0,35
ϱ = 0,30
ϱ = 0,28
ϱ = 0,26
ϱ = 0,24
ϱ = 0,22
ϱ = 0,20
ϱ = 0,18
ϱ = 0,16
ϱ = 0,14
ϱ = 0,12
ϱ = 0,10
ϱ = 0,08
ϱ = 0,06
ϱ = 0,04
ϱ = 0,02
ϱ = 0,01
b

Δ_v ist 0·04 cm³ $^1/_{10}$ norm. Lösung auf 100 cm³, also $4 \cdot 10^{-2-1-2} = 4 \cdot 10^{-5}$ Mol/Liter $= 4\sqrt{k}$. $r = 4$.

$$1 - \tau = \frac{\Delta_u - \Delta_1}{2\Delta_u - \Delta_1 - \Delta_1} = \frac{58}{174} = 0{\cdot}33.$$

Daraus folgt für $r = 4$; $1 - \varrho = 0{\cdot}21$; $\varrho = 0{\cdot}79$; $v_u = 20{\cdot}79$ Tropfen.

Tabelle 5. Titration von 100 cm³ KCl-Lösung mit $^1/_{10}$ norm. $AgNO_3$-Lösung. Titrierelektrode: Silberblech von etwa 2 cm³ Oberfläche. Bezugselektrode: Gleiches Silberblech in $AgBr \mid KNO_3$ ges. ε = Mittelwerte der Potentiale aus drei Einzelmessungen. v = zugesetzte Volumina Silberlösung.

v cm³	ε Millivolt	v 2·0 cm³ + Tropfen	ε Millivolt	v 2·0 cm³ + Tropfen	ε Millivolt	v 2·0 cm³ + Tropfen	ε Millivolt	v cm³	ε Millivolt
0·1	70·7	1	105·7	18	146·7	35	293·7	4·1	315·7
0·2	74·3	2	106·3	19	157·0	36	295·3	4·2	317·7
0·3	77·3	3	107·3	20	176·0	37	297·3	4·3	319·7
0·4	79·3	4	108·3	21	206·7	38	299·0	4·4	321·3
0·5	81·3	5	109·3	22	231·3	39	300·3	4·5	323·0
0·6	83·0	6	110·3	23	245·7	40	302·0	4·6	324·0
0·7	84·0	7	111·7	24	254·3	41	303·0	4·7	325·3
0·8	85·0	8	113·3	25	261·0	42	304·0	4·8	326·3
0·9	86·3	9	115·3	26	266·7	43	305·3	4·9	327·3
1·0	88.0	10	117·3	27	271·3	44	306·3	5·0	328·3
1·1	90·3	11	119·3	28	275·7	45	307·3	5·1	329·3
1·2	91·3	12	121·3	29	279·0	46	308·3	5·2	330·3
1·3	92·3	13	124·7	30	282·0	47	309·3	5·3	331·3
1·4	94·0	14	127·7	31	284·7	48	310·3	5·4	332·3
1·5	95·7	15	131·0	32	287·3	49	311·3	5·5	333·3
1·6	97·7	16	135·0	33	289·7	50	312·3	5·6	334·3
1·7	99·7	17	140·0	34	291·7	51	313·3	5·7	335·3
1·8	101·3					(= 4·0 cm³)		5·8	336·3
1·9	103·0							5·9	337·0
2·0	105·0							6·0	337·7

Wäre die Löslichkeit des Chlorsilbers und daher $r = \Delta_v : \sqrt{k}$ nicht bekannt, so könnte man sie zugleich mit dem Endpunkt der Titration, wie auf S. 19 angegeben, berechnen.

Man bildet $p = \dfrac{\Delta_u}{\Delta_1 + \Delta_1} = 0{\cdot}70$ und findet daraus und aus $1 - \tau$ (statt des noch unbekannten $1 - \varrho$) den ersten Näherungswert für r und damit fortschreitend für $1 - \varrho$ usw. Es ist stets $\tau > \varrho$ (bzw. $1 - \tau > 1 - \varrho$) und r um so grösser (für gegebenes p), je kleiner ϱ (bzw. $1 - \varrho$) ist; man kommt daher sehr rasch zum Ziel, wenn man anfangs r etwas grösser schätzt, als dem berechneten τ (bzw. $1 - \tau$) entspricht. Beispiel:

$$1 - \tau = 0.33 \qquad\qquad r = 2.6 \;(1.\ \text{Wert}) \qquad 2.8 \;(2.\ \text{Wert})$$

$$p = 0.70 \qquad\qquad 1 - \varrho = 0.25 \qquad 0.24 \ \text{konstant.}$$

Man sieht, dass die Löslichkeit des Chlorsilbers zu $4 : 2.8 = 1.4 \cdot 10^{-5}$ Mol/Liter gefunden wird, ein Wert, der den sichersten Messungen mit viel umständlicheren Verfahren sehr nahe kommt. Und der auf diese Weise ermittelte Endpunkt weicht nur um 0.03 Tropfen von dem mit der bekannten Löslichkeit des Chlorsilbers ermittelten ab. Es wird weiterhin gezeigt werden, dass er sogar vermutlich der richtigere ist.

Es wurden dann je 10 Tropfen als ein Reagenszusatz angesehen und alle auf diese Weise bildbaren Messreihen ausgewertet. Sie sind in der folgenden Zusammenstellung enthalten (Tabelle 6).

Tabelle 6. Aus der Messung der Tabelle 5 wurden 10 Reihen mit $\Delta_v = 10$ Tropfen gebildet. ε und Δ_ε in Millivolt gemessen, v in Tropfen über 2.0 cm³.

v	ε	Δ_ε	v	ε	Δ_ε	v	ε	Δ_ε	v	ε	Δ_ε
1	105.7	13.6	2	106.3	15.0	3	107.3	17.4	4	108.3	19.4
11	119.3	87.4	12	121.3	110.0	13	124.7	121.0	14	127.7	126.6
21	206.7	78.0	22	231.3	56.0	23	245.7	44.0	24	254.3	37.4
31	284.7		32	287.3		33	289.7		34	291.7	
5	109.3	21.7	6	110.3	24.7	7	111.7	28.3	8	113.3	33.4
15	131.0	130.0	16	135.0	131.7	17	140.0	131.3	18	146.7	129.0
25	261.0	32.7	26	266.7	28.6	27	271.3	26.0	28	275.7	23.3
35	293.7		36	295.3		37	297.3		38	299.0	
			0	105.0	12.3						
9	115.3	41.7	10	117.3	58.7						
19	157.0	122.0	20	176.0	106.0						
29	279.0	21.3	30	282.0	20.0						
39	300.3		40	302.0							

Es ergibt danach:

Reihe	$1 : q$	q	$1 - \varrho$	ϱ	v_u
1	5.7	—	—	—	21
2	3.7	—	—	—	22
3	2.51	—	0.162	0.838	21.38
4	1.93	—	0.245	0.755	21.55
5	1.50	—	0.337	0.663	21.68
6	1.16	—	0.438	0.562	21.62
7	—	1.09	—	0.464	21.64
8	—	1.43	—	0.355	21.55
9	—	1.95	—	0.241	21.41
10	—	2.93	—	(0.1)	21

Man findet also bei Reagenszusätzen von je 10 Tropfen, gleich 0·4 cm^3 $^1/_{10}$ norm. Lösung, in den Reihen 3 bis 8 als höchste Abweichung der einzelnen Endpunktswerte voneinander 0·3 Tropfen, gleich 0·012 cm^3 oder $^3/_{100}$ des einzelnen Reagenszusatzes. Die Reihen 1, 2 und 10 sind dadurch als nicht gut auswertbar gekennzeichnet, dass q (bzw. $1:q$) grösser ist als 2·6. Immerhin weichen die aus ihnen abgeleiteten Näherungswerte 21 und 22 cm^3 vom Mittelwert der übrigen Reihen, 21·55 cm^3, nur um 0·45 und 0·55 Tropfen, das ist rund $^1/_{20}$ des einzelnen Reagenszusatzes, ab. Das heisst, sie kommen dem Mittelwert immer noch so nahe, wie man es bisher nur bei tropfenweisem Titrieren für möglich hielt. Zur genaueren Festlegung des Endpunktes würde man in diesen drei Fällen die Messung wiederholen und dabei die Volumina, an denen das Potential gemessen wird, gegen die ersten um 0·2 cm^3 verschieben.

Das Ergebnis lautet also bis jetzt: Titriert man in 100 cm^3 Lösung Chlorid mit $^1/_{10}$ norm. Silbernitratlösung, indem man jedesmal 0·4 cm^3 zugibt, so findet man in 70% aller möglichen Endpunktslagen sofort den gleichen Endpunkt mit einer Schwankung von höchstens 0·17 Tropfen, also weniger als 0·01 cm^3 gegen den Mittelwert. In 30% aller Fälle liefert die erste Titration den Endpunkt, nur auf etwa $^1/_2$ Tropfen mit diesem Wert übereinstimmend, eine zweite dann den genauen Wert. Dieser Wert aber, also der genaue Endpunkt, den man bei Auswertung der sieben ersten wie der drei zweiten Titrationen findet, liegt um 0·59 bis 0·89, im Mittel um 0·76 Tropfen gleich 0·03 cm^3 höher als der Endpunkt, den man beim Titrieren mit einzelnen Tropfen ermittelt. Die Frage, welcher dieser beiden Werte als zuverlässiger gelten kann, lässt sich nicht ohne weiteres zugunsten der Messung mit einzelnen Tropfen entscheiden. Denn es erscheint durchaus denkbar, dass bei etwas grösseren Reagenszusätzen Fehlerquellen mühelos vermieden werden, die sich sonst nur durch besondere Vorsichtsmassregeln ausschalten lassen; man vergleiche hierzu die oben (S. 17, Anm. 1) erwähnte Arbeit von Lange und Schwartz. Man kann sogar voraussehen, in welcher Richtung bei den kleinen Reagenszusätzen etwa die Fehler liegen sollten. Chlorsilber adsorbiert die Ionen seiner Komponenten, zunächst natürlich die des „Stoffes“, d. h., der anfangs im Titrierbecher befindlichen Reaktionskomponente. Es wird eines gewissen Überschusses an Reagens über die wahre Äquivalenz hinaus bedürfen, bis dieser Zustand sich ändert und die Ionen des Stoffes aus dem Bodenkörper hinaus, die des Reagens hinein gehen. Kurz nach der wahren Äquivalenz wird also durch diesen Ionenaustausch

im Bodenkörper die Änderung der Ionenkonzentration in der Lösung abgeschwächt werden. Diese allein ist aber potentialbestimmend; es wird also kurz nach der wahren Äquivalenz eine etwas zu geringe Potentialänderung eintreten.

Reicht nun der Umschlagsmassteil nur sehr wenig über die wahre Äquivalenz hinaus, was offensichtlich bei sehr kleinen Reagenszusätzen immer, bei grosssen nur ausnahmsweise der Fall sein wird, dann wird der Ionenaustausch erst in dem darauf folgenden Massteil M_I stattfinden, man wird für diesen also einen zu kleinen Potentialschritt finden und daher den Endpunkt etwas zu früh annehmen. Bei kleinen Reagenszusätzen muss man daher, unabhängig davon, ob Silber mit Chlorid oder Chlorid mit Silber titriert wird, den Endpunkt bei einem zu geringen Verbrauch an Titriermittel finden, es muss also, wenn die Lösungen in Wirklichkeit genau gleich stark sind, stets die Lösung, mit der man titriert, stärker erscheinen, und dieser Unterschied muss beim Übergang zu grösseren Reagenszusätzen abnehmen. Die Richtung der bisher beobachteten Endpunktsverschiebung stimmt mit diesem Gedankengang überein; um ihn genauer zu prüfen, wurden verdünntere, $^1/_{40}$ norm. Lösungen so verglichen, dass in je zwei Reihen Chlorid mit Silber und Silber mit Chlorid titriert wurde. In den Titrierbecher kamen 90 cm³ Wasser, und, mit einer Pipette abgemessen, 10 cm³ der einen Lösung, die andere wurde aus einer Bürette zugegeben; durch mehrmaliges Auswägen war festgestellt worden, dass der Inhalt der Pipette 10·052 cm³ der Bürettenteilung entsprach. Tabellen 7a und 7b geben die Mittelwerte der beiden Messreihenpaare.

Aus den Mittelwerten wurde der Endpunkt bestimmt und ebenso aus allen Reihen, die sich dadurch bilden lassen, dass man je 2, 3, 4, 5, 6 und 10 Tropfen als einen Reagenszusatz ansieht. Dabei wurde einmal $r = \Delta_v : \sqrt{k}$ aus dem bekannten Löslichkeitsprodukt des Chlorsilbers berechnet und dieser Wert zur Ermittlung von ϱ und v_u benutzt; zweitens wurde r in der oben angegebenen Weise aus den gemessenen Zahlen selbst ermittelt und auch mit diesem Werte ϱ und v_u bestimmt. Die Reihen mit 10 Tropfen wurden ferner noch nach der für grosse Reagenszusätze gültigen Weise ausgewertet und ebenso Reihen mit 40 Tropfen (entsprechend den 10 Tropfen bei dem ersten Versuch mit $^1/_{10}$ norm. Lösung) und mit 3 cm³. Die Ergebnisse sind in Tabellen 8a und 8b zusammengestellt.

Man sieht zunächst: r, d. h. die Löslichkeit des Chlorsilbers, wird bei allen Versuchen der Grössenordnung nach richtig bestimmt; die genauesten Werte werden dann erhalten, wenn man Chlorid mit Silber

Tabelle 7a. Titration von 100 cm³ KCl-Lösung mit $^1/_{40}$ norm. $AgNO_3$-Lösung. Titrierelektrode: Silberblech von etwa 2 cm³ Oberfläche. Bezugselektrode: Gleiches Silberblech in $AgBr \mid KNO_3$ ges. ε = Mittelwerte der Potentiale aus zwei Einzelmessungen. v = Zugesetzte Volumina Reagenslösung.

v cm³	ε Millivolt	v 9·0 cm³ + Tropfen	ε Millivolt	v 9·0 cm³ + Tropfen	ε Millivolt	v 9·0 cm³ + Tropfen	ε Millivolt	v cm³	ε Millivolt
0·0	55·0	1	136·0	18	164·8	35	270·3	11·5	309·6
0·5	63·0	2	137·1	19	168·4	36	273·1	12·0	317·6
1·0	69·8	3	138·1	20	172·6	37	275·7	12·5	324·5
1·5	74·8	4	139·4	21	177·0	38	278·2	13·0	330·0
2·0	78·4	5	140·4	22	183·0	39	280·5	13·5	334·2
2·5	81·9	6	141·6	23	189·7	40	282·7	14·0	337·8
3·0	84·3	7	142·9	24	198·7	41	284·6	14·5	341·2
3·5	86·7	8	144·2	25	208·7	42	286·4	15·0	344·1
4·0	89·0	9	145·6	26	219·9	43	288·2	15·5	346·0
4·5	91·6	10	147·1	27	229·6	44	290·0	16·0	347·5
5·0	94·1	11	148·6	28	237·8	45	291·6	16·5	349·2
5·5	97·0	12	150·2	29	244·6	46	293·1	17·0	351·0
6·0	100·3	13	152·2	30	250·4	47	294·6	17·5	352·6
6·5	103·8	14	154·3	31	255·1	48	295·9	18·0	354·1
7·0	107·8	15	156·6	32	259·6	49	297·0	18·5	355·7
7·5	112·6	16	158·9	33	263·3	50	298·2	19·0	357·1
8·0	118·0	17	161·6	34	266·9	51	299·4	19·5	358·5
8·5	125·3					(= 11·0 cm³)		20·0	359·6
9·0	134·9								

Tabelle 7b.

Titration von 100 cm³ $AgNO_3$-Lösung mit $^1/_{40}$ norm. KCl-Lösung. Sonstwie 7a.

v cm³	ε Millivolt	v 9·0 cm³ + Tropfen	ε Millivolt	v 9·0 cm³ + Tropfen	ε Millivolt	v 9·0 cm³ + Tropfen	ε Millivolt	v cm³	ε Millivolt
0·0	363·0	1	294·3	18	261·1	35	157·5	11·5	119·0
0·5	361·2	2	292·5	19	257·3	36	154·9	12·0	110·9
1·0	359·8	3	291·0	20	253·1	37	152·4	12·5	104·7
1·5	358·3	4	289·7	21	248·3	38	150·2	13·0	99·4
2·0	356·7	5	288·4	22	242·3	39	148·2	13·5	94·8
2·5	354·8	6	287·1	23	234·8	40	146·3	14·0	91·0
3·0	353·1	7	285·7	24	226·0	41	144·5	14·5	87·6
3·5	351·2	8	284·2	25	215·9	42	142·8	15·0	84·6
4·0	348·7	9	282·6	26	206·0	43	141·1	15·5	81·8
4·5	346·2	10	280·9	27	196·6	44	139·4	16·0	79·2
5·0	343·6	11	279·0	28	188·5	45	137·8	16·5	77·1
5·5	340·2	12	277·0	29	181·9	46	136·3	17·0	75·4
6·0	336·5	13	274·9	30	176·9	47	135·0	17·5	74·0
6·5	332·5	14	272·8	31	172·2	48	133·8	18·0	72·5
7·0	328·1	15	270·6	32	167·9	49	132·5	18·5	70·8
7·5	323·1	16	267·7	33	163·8	50	131·3	19·0	69·1
8·0	316·5	17	264·6	34	160·5	51	130·1	19·5	67·4
8·5	307·6					(= 11·0 cm³)		20·0	65·9
9·0	296·6								

Tabelle 8a. Titration von Cl' mit $^1/_{40}$ norm. $Ag^{\cdot}$.

1	2	3	4	5	6
Reihe (Tropfenzahl)	ϱ	v_u	r	ϱ	v_u
1	0·44	25·44	1	0·44	25·44
2a	0·67	25·60	1·8	0·67	25·60
2b	0·18	25·36	1·7	0·19	25·38
3a	0·80	25·40	2·7	0·79	25·37
3b	0·46	25·38	2·4	0·47	25·41
3c	0·14	25·42	2·6	0·15	25·45
4a	0·85	25·40	3·5	0·85	25·44
4b	0·62	25·48	3·4	0·62	25·48
4c	0·36	25·44	3·2	0·37	25·48
4d	0·10	25·40	3·1	0·11	25·44
5a	0·89	25·45	4·5	0·88	25·40
5b	0·72	25·60	4·2	0·70	25·50
5c	0·51	25·55	4·1	0·51	25·55
5d	0·28	25·40	3·8	0·31	25·55
5e	0·09	25·45	3·5	0·11	25·55
6a	0·92	25·52	5·8	0·92	25·52
6b	0·78	25·68	5·4	0·77	25·62
6c	0·62	25·72	4·8	0·61	25·66
6d	0·43	25·58	4·7	0·44	25·64
6e	0·25	25·50	4·3	0·27	25·62
6f	0·07	25·42	4·2	0·09	25·54

40 Tropfen. a) M_u von 0 bis 40; b) M_u von 11 bis 51.
a) $v_u = 28{\cdot}0$; b) $v_u = 27{\cdot}8$. Mittel 27·9 Tropfen.

1	2	3	4	5	6
Reihe (Tropfenzahl)	ϱ	v_u	r	ϱ	v_u
10a	0·96	25·6	10	0·96	25·6
10b	0·88	25·8	10	0·88	25·8
10c	0·81	25·9	9	0·80	26·0
10d	0·73	25·3	9	0·72	26·2
10e	0·63	25·3	8	0·62	26·2
10f	0·51	25·1	8	0·51	26·1
10g	0·38	25·8	7·5	0·39	25·9
10h	0·26	25·6	7	0·30	26·0
10i	0·15	25·5	7	0·18	25·8
10k	0·06	25·6	7	0·07	25·7
	$1:q$	q	$1-\varrho$	ϱ	v_u
10a	3·4	—	—	—	26
10b	2·46	—	0·168	0·832	25·3
10c	1·96	—	0·239	0·761	25·6
10d	1·57	—	0·320	0·680	25·8
10e	1·27	—	0·402	0·598	26·0
10f	1·04	—	0·484	0·516	26·2
10g	—	1·22	—	0·418	26·2
10h	—	1·51	—	0·335	26·4
10i	—	1·92	—	0·247	26·5
10k	—	2·44	—	0·171	26·7

3 cm³. a) M_u von 8 bis 11; b) M_u von 9 bis 12 cm³.
a) $v_u = 10{\cdot}10$ cm³; b) $v_u = 10{\cdot}14$ cm³. Mitte 10·12 cm³.

Tabelle 8b. Titration von $Ag^{\cdot}$ mit $^1/_{40}$ norm. Cl'.

1	2	3	4	5	6
Reihe (Tropfenzahl)	ϱ	v_u	r	ϱ	v_u
1	0·89	24·89	0·8	0·89	24·89
2a	0·64	25·28	1·3	0·62	25·24
2b	0·06	25·36	1·4	0·06	25·36
3a	0·79	25·37	2·1	0·27	25·31
3b	0·36	25·08	2·2	0·38	25·14
3c	0·04	25·12	2·3	0·05	25·15
4a	0·83	25·32	3·2	0·81	25·24
4b	0·56	25·24	3·1	0·56	25·24
4c	0·28	25·14	3·2	0·30	25·22
4d	0·04	25·16	2·7	0·04	25·16
5a	0·87	25·35	4·1	0·85	25·25
5b	0·68	25·40	4·5	0·67	25·35
5c	0·44	25·20	3·8	0·47	25·35
5d	0·22	25·10	3·8	0·26	25·30
5e	0·03	25·15	3·3	0·04	25·20
6a	0·89	25·44	4·5	0·88	25·38
6b	0·74	25·44	5·0	0·73	25·38
6c	0·67	25·42	4·5	0·66	25·36
6d	0·36	25·16	4·5	0·38	25·28
6e	0·19	25·14	4·5	0·21	25·26
6f	0·03	25·18	3·8	0·04	25·24

40 Tropfen. a) M_u von 0 bis 40; b) M_u von 11 bis 51.

a) $v_u = 24{\cdot}8$; b) $v_u = 24{\cdot}4$. Mittel 24·6 Tropfen.

1	2	3	4	5	6
Reihe (Tropfenzahl)	ϱ	v_u	r	ϱ	v_u
10a	0·94	25·4	8·5	0·94	25·3
10b	0·86	25·6	9	0·85	25·5
10c	0·76	25·6	8	0·75	25·5
10d	0·67	25·7	7·5	0·65	25·5
10e	0·56	25·6	7·5	0·56	25·6
10f	0·44	25·4	7·5	0·44	25·4
10g	0·30	25·0	8	0·33	25·3
10h	0·22	25·2	8	0·24	25·4
10i	0·10	25·0	8·5	0·12	25·2
10k	0·02	25·2	7·2	0·02	25·3
	$1:q$	q	$1-\varrho$	ϱ	v_u
10a	2·64	—	etwa 0·1	etwa 0·9	etwa 25
10b	2·10	—	0·217	0·783	24·8
10c	1·66	—	0·291	0·709	25·1
10d	1·33	—	0·384	0·616	25·2
10e	1·10	—	0·460	0·540	25·4
10f	—	1·11	—	0·457	25·6
10g	—	1·38	—	0·369	25·7
10h	—	1·77	—	0·275	25·8
10i	—	2·22	—	0·199	26·0
10k	—	2·77	—	$<0{\cdot}1$	<26

3 cm³. a) M_u von 8 bis 11 cm³; b) M_u von 9 bis 12 cm³.

a) $v_u = 9{\cdot}95$ cm³; b) $v_u = 10{\cdot}05$ cm³. Mittel 10·00 cm³.

Text zu den Tabellen 8a und b.

51 Tropfen waren genau 2·0 cm³, also 1 Tropfen = 0·0392 cm³. 1 Tropfen $^1/_{40}$ norm. Lösung auf 100 cm³ ist nahezu 10^{-5} Mol/Liter, d. h. ungefähr gleich $\sqrt{k}$. Also ist r gleich der Anzahl Tropfen, die zu einem Massteil zusammengefasst wurden; diese Zahl ist in Spalte 1 unter „Reihe" angegeben. Die Reihen mit der gleichen Tropfenzahl sind gegeneinander um 1 Tropfen verschoben, beginnend mit Reihe a, in der stets ein Massteil um weniger als 1 Tropfen hinter dem Umschlagspunkt liegt. Es liegen also z. B. in Reihe 3a die Masspunkte bei 20, 23, 26, 29, in Reihe 3b bei 21, 24, 27, 30, und in Reihe 3c bei 22, 25, 28, und 31 Tropfen.

In Spalte 2 und 3 sind die mit diesem r berechneten Werte von ϱ und v_u angegeben; in Spalte 4, 5 und 6 folgen das aus der Titration selbst berechnete r und die hiermit ermittelten Werte von ϱ und v_u.

titriert und ein Masspunkt sehr dicht nach dem Umschlag liegt. Aber selbt im ungünstigsten Falle findet man noch nicht das anderthalbfache der wahren Löslichkeit.

Die Zusammenstellung zeigt ferner, dass die Werte für v_u konstanter werden, wenn man jede Bestimmung mit dem aus ihr selbst errechneten „falschen" r auswertet, als alle mit dem konstanten „richtigen". Das heisst offenbar: Massgeblich für den Potentialgang am Umschlag ist nicht die wahre Löslichkeit des Chlorsilbers, sondern die praktische, während der Titration herrschende, mit allen Verzögerungserscheinungen, Übersättigung und dergleichen behaftete. Ein durchaus verständliches Ergebnis und ein sehr erfreuliches, denn es bedeutet, dass man die Endpunktsberechnung auch dann vornehmen kann, wenn die Gleichgewichtskonstante der Titrationsreaktion nicht bekannt ist.

Die Auswertung der Reihen mit 10 Tropfen zeigt, dass man bei Reagenszusätzen von etwa $10\sqrt{k}$ besser nach der für kleine Δ_v gültigen Formel über τ und r auswertet, als nach der anderen über q. Diese liefert nur dann brauchbare Werte, wenn der Endpunkt recht nahe der Mitte des Endmassteils liegt. Auch bei noch wesentlich grösseren Reagenszusätzen wird man sich auf die Auswertung von Messreihen mit stark unsymmetrischer Endpunktslage nie unbedingt verlassen können; das liegt ja in der Ableitung des Verfahrens begründet. Es ist aber in diesen Fällen immer leicht, in einer zweiten Messreihe die Lage der Masspunkte passend zu verschieben.

Und schliesslich zeigt die folgende Zusammenstellung (Tabelle 9), dass die erwartete Endpunktsverschiebung tatsächlich eintritt: Der Unterschied zwischen Titrationen von Silber mit Chlorid und Chlorid mit Silber ist bei kleinen Reagenszusätzen verhältnismässig gross, um bei grösseren nahezu zu verschwinden. Unerwarteterweise scheint

Tabelle 9. Äquivalenzvergleichung.

Bei Δv =	brauchten	
	10·052 cm³ $Ag^{\cdot}$	10·052 cm³ Cl'
1 Tropfen	9·976 cm³ Cl'	9·997 cm³ $Ag^{\cdot}$
10 „	9·966 „ „	10·017 „ „
40 „	9·964 „ „	10·094 „ „
3 cm³	9·955 „ „	10·120 „ „

10 cm³ Cl' entsprechen also:

Bei Δv =	Bei Titration mit Cl'	bei Titration mit $Ag^{\cdot}$	Differenz	Mittel
1 Tropfen	10·077 cm³ $Ag^{\cdot}$	9·945 cm³ $Ag^{\cdot}$	0·132 cm³	9·986 cm³
10 „	10·056 „ „	9·964 „ „	0·092 „	10·010 „
40 „	10·088 „ „	10·040 „ „	0·048 „	10·066 „
3 cm³	10·097 „ „	10·069 „ „	0·03 „	10·083 „

aber bei Vergrösserung der einzelnen Reagenszusätze unabhängig von der Titrationsrichtung der Wirkungswert der Silberlösung zu sinken. Über die Ursache dieser Erscheinung könnte man verschiedene Vermutungen äussern, auf die jedoch erst näher eingegangen werden soll, wenn weitere, genauere Messungen vorliegen. Vorerst genüge die Feststellung: Mit Reagenszusätzen von 10 Tropfen $^1/_{40}$ norm. Lösung = 0·1 cm³ $^1/_{10}$ norm. Lösung kann man bei einer Chlorsilbertitration rechnerisch den Endpunkt mindestens ebenso genau festlegen, wie wenn man mit der $^1/_{40}$ norm. Lösung tropfenweise titrierte.

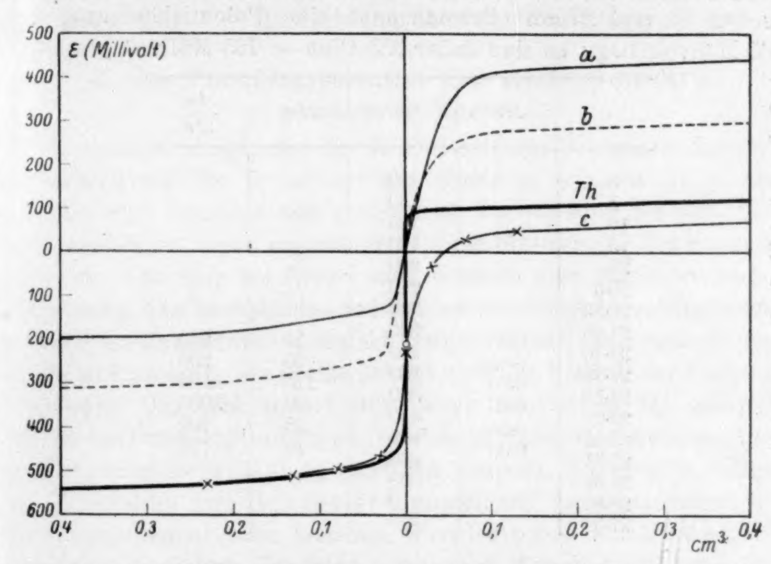
IX. Die Reaktion zwischen Eisen(II)-salz und Permanganat.

Hier wird eine rechnerische Festlegung des Endpunktes zunächst noch dadurch erschwert, dass wir die potentialbestimmende Reaktion und daher die Unsymmetrie der Potentialkurve nicht kennen. Denn das einzige, was sich mit völliger Sicherheit sagen lässt, ist, dass nicht die Gesamtreaktion $5\,Fe^{\cdot\cdot} + MnO_4' + 8\,H^{\cdot} \rightleftarrows 5\,Fe^{\cdot\cdot\cdot} + Mn^{\cdot\cdot} + 4\,H_2O$ den Verlauf der Potentialkurve bestimmt. Merkwürdigerweise ist das bisher übersehen worden, obwohl die Grundlagen für dieses Urteil fertig vorliegen[1]). Es genügt, den Verlauf der berechneten Kurve mit einer gemessenen zu vergleichen (Kurven 10), oder nur zu bedenken, dass theoretisch die Potentialschritte vor dem Umschlag fünfmal so gross

[1]) Erich Müller, Die potentiometrische Massanalyse (bei Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig). 4. Aufl., 1926, S. 37—41.

sein sollen, wie die entsprechenden nach dem Umschlag, und dann einen Blick auf die von E. Müller gemessenen Zahlen zu werfen (Tabelle 10), um zu erkennen, dass diese Deutung nicht stimmen kann.

Es ist ferner klar, dass der Endpunkt dieser Messung nicht bei 21·165, sondern bei 21·18 cm³ zu suchen ist; die weiter unten gegebene



Kurven 10. Theoretischer und gemessener Potentialgang bei der Titration von Eisen(II)-salz mit Permanganat (nach E. Müller).

Die starke, mit *Th* bezeichnete Kurve, gibt für einen Gesamtverbrauch von 20 cm³ Reagens von 0·4 cm³ vor bis 0·4 cm³ nach dem Umschlag die berechneten Potentialdifferenzen gegen das Umschlagspotential.

Kurve *a* stellt die gemessenen Werte dar, so wie man sie nach den alten Annahmen eintragen müsste. (Umschlagvolumen 21·165 cm³; der Wendepunkt teilt die Ordinatendifferenz der Asymptoten im Verhältnis 1 : 5.) Kurve *b* ist entsprechend für ein Umschlagsvolumen von 21·18 cm³ gezeichnet und dann parallel zur Potentialachse so verschoben, Kurve *c*, dass sich die gemessenen Punkte × möglichst gut der berechneten Kurve anschmiegen (bei $v = 27$ cm³ decken sich die Kurven ebenfalls). Der Wendepunkt liegt in der gemessenen Kurve bei *0*, also viel symmetrischer als der Theorie nach.

Auswertung zeigt, dass er sogar darüber liegt. Auch dann bleibt immer noch der recht grosse Unterschied im Verbrauch von Permanganat zwischen potentiometrischem und Farbumschlag verwunderlich. Keineswegs kann dieser nämlich dadurch erklärt werden, „dass die Farbe des Permanganats bei der winzigen Konzentration, die bei der Gleichheit von $C_{Fe^{\cdot\cdot}}$ und $C_{MnO'_4}$ vorhanden ist, noch nicht zu erkennen ist.“

Tabelle 10 und Kurven 10. Messung von Eisen(II)-sulfat mit $^1/_{10}$ norm. Permanganat in $^1/_1$ norm. H_2SO_4. (Nach E. Müller. Die Volumina v sind in cm³, die Potentiale in kompensierenden Ohm ω gegen die Kalomelelektrode gemessen. Für die Auftragung der Kurven ist nach der von E. Müller gegebenen Berechnung angenommen, dass zwischen 10 und 27 cm³ Permanganat eine Potentialänderung von 765 Millivolt liegt; es sind daher 355 Ohm = 765 Millivolt gesetzt.)

v	Δv	ω	$\Delta\omega$	$\frac{\Delta\omega}{\Delta v}$
0		120		
5		150		
10		165		
15		173		
20		200		
20·6		210		
20·95		220		
21·05		230		
21·10	0·05	240	10	200
21·15	0·05	250	10	200
21·18	0·03	360	110	3600
21·21	0·03	450	90	3000
21·25	0·04	480	30	700
21·31	0·06	490	10	170
21·60		500		
22·80		510		
27·00		520		

Denn ebenso wie die Umschlagskonzentration an Permanganat winzig ist, ist es auch die an Eisen(II)-ionen. Es wird also nach Erreichung der Äquivalenz keine messbare Menge Permanganat mehr zur Vervollständigung der Reaktion verbraucht werden; das heisst: wenn nicht schon der gleiche Tropfen, der den potentiometrischen Umschlag bringt, die Lösung sichtbar rötet, dann muss es unbedingt der nächste tun, denn dieser ist ja nun völlig über Äquivalenz, und 1 Tropfen $^1/_{10}$ norm. Permanganat ist mehr als genug, um 1 Liter Lösung sichtbar zu färben. Tatsächlich wurde z. B. von Schindler[1]) stets Rötung beim gleichen oder dem nächsten Tropfen beobachtet; bei eigenen Versuchen trat in einer Reihe die Rötung stets sehr stark mit dem gleichen Tropfen auf, der den potentiometrischen Umschlag brachte, bei völlig gleichartigen Versuchen am nächsten Tage, die zu genaueren Messungen dienen sollten, stets erst mit dem darauf folgenden Tropfen und überdies wesentlich schwächer. Ob dies und eine so grosse Verschiebung des potentiometrischen Endpunktes, wie sie scheinbar bei der Müller-

¹) Diss., Dresden 1920.

schen Messung vorliegt, auf mangelhaftem Ansprechen der Elektrode gerade in der Nähe des Endpunktes beruht, oder etwa darauf, dass neben und nach dem Eisen noch Spuren von anderen Stoffen oxydiert wurden, bedarf noch der Prüfung.

Wie man bei derartigen Reaktionen den Endpunkt genauer festlegen kann, lehrt eine Betrachtung über das Umschlagspotential.

X. Das Umschlagspotential und die Unsymmetrie gemessener Kurven.

Je schärfer ausgeprägt der Höchstwert der Potentialänderung am Äquivalenzpunkt ist, je leichter also dieser zu erfassen ist, je besser sich also eine Reaktion zur praktischen Verwendung als analytisches Verfahren eignet, desto ungenauer wird die Bestimmung des Umschlagspotentials. Das mag der Grund sein, weshalb man bisher vielfach die Erscheinung, dass berechnetes und „anzuwendendes“ Umschlagspotential merklich auseinanderfallen, einfach festgestellt hat, ohne sich sonderlich um sie zu kümmern; sie beeinträchtigt nicht die Schärfe der Endpunktsermittlung. Das Bild ändert sich, wenn man nicht für analytische Zwecke das Umschlagsvolumen, sondern für theoretische Betrachtungen das Umschlagspotential zu ermitteln wünscht. Es ist z. B. schon in der Dissertation von Schindler[1]) ausgeführt, dass grundsätzlich das Umschlagspotential jeder beliebige Wert zwischen dem letzten vor und dem ersten nach dem Umschlag gemessenen Potential sein kann. Es ist ohne weiteres klar, dass das arithmetische Mittel aus diesen beiden Werten durchaus nicht den Anspruch erhöhter Wahrscheinlichkeit vor irgendeinem anderen der Zwischenwerte erheben kann. Schindler versuchte, durch fortgesetzte Verkleinerung der Reagenszusätze die Grenzen möglichst eng zu erhalten und durch Mittelung aus einer Reihe von Bestimmungen den Schwankungsbereich weiter zu verkleinern; er erhielt auf diese Weise bei den Reaktionen zwischen Cl' und $Ag^{\cdot}$ mässige, Br' und $Ag^{\cdot}$ schlechte, J' und $Ag^{\cdot}$ sowie $Fe^{\cdot\cdot}$ und MnO_4' unbrauchbare Ergebnisse, was durchaus erklärlich ist.

Bei derartig starken Potentialänderungen in der Umschlagsgegend liegt die einfachste Möglichkeit, einen brauchbaren Näherungswert für das Umschlagspotential zu erhalten, in der graphischen Auswertung nach S. 4. Sie wird um so genauer, je sorgfältiger die Kurve nicht nur unmittelbar am Umschlag, sondern auch in den gekrümmten Teilen durchgemessen ist; auch für die theoretische Durcharbeitung sind weiter

[1]) Diss., Dresden 1920.

durchgeführte Messungen erforderlich. Die rechnerische Auswertung gemessener Kurven ist dadurch erschwert, dass diese vielfach nicht so verlaufen, wie es den Koeffizienten α und β' der analytisch verwerteten Gesamtreaktion entspricht. Um den Wendepunkt solcher Kurven zu ermitteln, müsste man die tatsächliche Unsymmetrie der Kurve, um diese zu bestimmen aber umgekehrt den Wendepunkt kennen. Es lässt sich nun zeigen, dass man Umschlagspotential und praktische Unsymmetrie der Kurve in der Gegend des Wendepunktes aus der Messung errechnen kann; zur Beschreibung dieses Verfahrens ist es vorteilhaft, noch zwei neue Begriffe einzuführen.

Gleichwertige Punkte v_a und v_z mit den Potentialen ε_a und ε_z heissen zwei Punkte diesseits und jenseits des Umschlags, wenn an dem einen hinsichtlich des Stoffes und seines Umwandlungsproduktes die gleichen Konzentrationsverhältnisse herrschen, wie am anderen in bezug auf das Reagens und sein Umwandlungsprodukt. Also z. B. gleiche Konzentration an Cl' vor, wie an $Ag^{\cdot}$ nach dem Umschlag, oder gleicher Konzentrationsquotient $Fe^{\cdot\cdot} \mid Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ vor und $MnO_4' \mid Mn^{\cdot\cdot}$ nach dem Umschlag.

Gleichwertige Potentialabstände Δ_a und Δ_z heissen die Potentialdifferenzen gleichwertiger Punkte gegen das Umschlagspotential.

Für den Fall, dass die potentialbestimmende Reaktion tatsächlich die analytisch erfassbare Gesamtreaktion ist, und für Masspunkte, die nicht zu nahe am Umschlag liegen, bedürfen dann nach dem auf S. 14 bis 16 Gesagten die folgenden Sätze keines Beweises:

I. Gleichwertige Potentialabstände stehen zueinander stets im gleichen Verhältnis, nämlich $\alpha : \beta'$. Und die Umkehrung:

II. Zu einer gemessenen Kurve lässt sich ein Potential finden, das die Potentialdifferenzen beliebig vieler Paare von gleichwertigen Punkten im gleichen Verhältnis teilt; dieses Potential ist das Umschlagspotential, das Verhältnis die Unsymmetrie der Kurve, d. h. der Quotient $\alpha : \beta'$.

Eine einfache Überschlagsrechnung zeigt, dass man, um irgendeinem gemessenen Punkt auf der einen Seite der Kurve dem gleichwertigen Punkt auf der anderen Seite zuordnen zu können, das Umschlagsvolumen nur angenähert zu kennen braucht, da ein mässiger Fehler in der Schätzung seiner Grösse die zuzuordnenden Volumina nur sehr wenig, die entsprechenden Potentiale überhaupt nicht ändert. Man muss also durch die Bedingung des zweiten Satzes das Umschlagspotential festlegen können.

Es fragt sich nun, wie weit dieser Satz seine Bedeutung behält, wenn, wie das anscheinend bei der Eisen-Permanganat-Reaktion der

Fall ist, nicht das Gleichgewicht einer einheitlichen Reaktion das Potential bestimmt, sondern die Überlagerung einer ganzen Reihe von Folgereaktionen, von denen nicht einmal sicher ist, ob sie bei jeder einzelnen Messung in gleichem Masse eintreten werden; es erscheint ja durchaus denkbar, dass ein derartig verwickeltes System durch kleinste Änderungen der Versuchsbedingungen in unübersehbarer Weise beeinflusst wird. Eins aber ist immerhin anzunehmen, dass nämlich für jede Messung in der Gegend des Wendepunktes das logarithmische Gesetz der Potentialbestimmung gelten wird, derart, dass in die auf S. 16 gegebenen Formeln statt der bekannten Koeffizienten α und β', ξ und η einzusetzen sind, d. h. Proportionalitätsfaktoren, die zwar unbekannt sind, die sogar bei der gleichen Analysenart von Fall zu Fall verschieden sein können, die aber bei jeder einzelnen Messung wenigstens in einem kleinen Gebiet als konstant zu gelten haben. Und wenn sie nur dieses sind, dann ist ihr Quotient die praktische Unsymmetrie der gemessenen Kurve in diesem Gebiet; für ihn gilt dann in diesem Gebiet das gleiche, wie für die theoretische Unsymmetrie einer theoretisch berechenbaren Kurve in ihrem ganzen Verlauf. Man kann ihn also bestimmen, indem man zwei Masspunkten kurz vor dem Umschlag die gleichwertigen Punkte nach dem Umschlag zuordnet (wozu man das Umschlagsvolumen nur ganz roh abzuschätzen braucht; vgl. die Beispiele) und nun das Potential aufsucht, das die beiden Potentialdifferenzen dieser beiden Punktpaare im gleichen Verhältnis teilt. Das Verhältnis ist die (mittlere) praktische Unsymmetrie dieser Kurve in dem betrachteten Gebiet, das Potential dürfte dem wahren Umschlagspotential ausserordentlich nahe kommen. Dass bei Wiederholung der Messung das Umschlagspotential jedesmal etwas anders bestimmt wird, darf nach dem oben Gesagten nicht wundernehmen; praktisch steht fest, dass man den Endpunkt auf etwa $^1/_{10}$ Tropfen festlegen kann, wenn man bei einer Eisen-Permanganat-Titration am Umschlag 4 bis 5 einzelne Tropfen $^1/_{10}$ norm. Permanganatlösung zusetzt und den Potentialgang in dieser Weise auswertet. Und theoretisch ist vom genaueren Studium dieser Erscheinungen mancher Einblick in den Mechanismus derartig verwickelter Reaktionen zu erwarten.

Versuche.

Die Zuordnung gleichwertiger Punkte zueinander hat nach folgender Formel zu geschehen:

$$[Fe^{\cdot\cdot}] = v_u - v_a \qquad [Fe^{\cdot\cdot\cdot}] = v_a$$
$$[MnO_4'] = U \cdot (v_z - v_u) \qquad [Mn^{\cdot\cdot}] = U \cdot v_u.$$

Für gleichwertiges v_a und v_z ist demnach

$$\frac{v_u - v_a}{v_a} = \frac{v_z - v_u}{v_u}, \text{ daraus folgt: } v_u^2 = v_a \cdot v_z.$$

Wie auf S. 16 ausgeführt, kann man für nahe am Umschlag gelegene Masspunkte[1] $[Fe^{\cdots}] = v_u$ statt v_a setzen. Man findet dann v_u als arithmetisches, nicht als geometrisches Mittel gleichwertiger Punkte (bei Fällungsreaktionen gilt dies über die ganze Kurve). Für $v_u - v_a < \frac{v_u}{10}$ kann man in jedem Fall mit dem arithmetischen Mittel rechnen, also zu vorgegebenem v_a das gleichwertige v_z als $2\,v_u - v_a$ bestimmen.

Beispiel 3A. Messung von Eisen(II)-sulfat mit Permanganat. (Nach E. Müller) $v_u = 21{\cdot}165$ cm³. ω = kompensierende Ohm, proportional ε.

Gemessen	$v_a =$	20·0	20·6	20·95	21·05	$v_z =$	21·31	21·60	22·80	27·00
Berechnet	$v_z =$	22·40	21·74	21·38	21·28	$v_a =$	21·02	20·73	19·69	16·59
Gemessen	$\omega_a =$	200	210	220	230	$\omega_z =$	490	500	510	520
Interpoliert	$\omega_z =$	509	502	494	487	$\omega_a =$	226	213	196	177
$\omega_u = 305$	$\Delta_a =$	105	95	85	75		79	92	109	128
	$\Delta_z =$	204	197	189	182		185	195	205	215
	$U =$	0·52	0·48	0·45	0·41		0·43	0·47	0·53	0·60
370	$U =$	1·22	1·21	1·21	1·20		1·20	1·21	1·24	1·29
380	$U =$	1·40	1·40	1·40	1·40		1·40	1·39	1·42	1·45
390	$U =$	1·60	1·61	1·63	1·65		1·64	1·61	1·62	1·65
400	$U =$	1·83	1·86	1·91	1·95		1·93	1·87	1·85	1·87

Ergebnis: ω_u liegt bei 380—390 Ohm, jedenfalls über 360 Ohm; es ist also $v_u > 21{\cdot}18$ cm³.

Beispiel 3.

Es ist zunächst absichtlich das Umschlagsvolumen, so wie es früher üblich war, zu 21·165 cm³ (statt 21·18 cm³) angenommen, um zu zeigen, dass diese Annahme zu einem Widerspruch in sich führt, dass aber die Auswertung trotzdem sofort einen leidlichen Wert für Unsymmetrie

[1] Diese Forderung widerspricht nicht der Bedingung, dass man mit grossen Δ_v rechnen könne. Es muss Δ_v gross sein gegen die Umschlagskonzentration an Reagens und zugleich klein gegen v_u, was im allgemeinen leicht zu erfüllen sein wird.

Beispiel 3B. Dieselbe Messung.

Nach dem Ergebnis von A ist $v_u = 21·18$ cm³ gesetzt. — Für $v_u = 21·19$ cm³ findet man die den gemessenen Werten zuzuordnenden Volumina um 0·01—0·02 cm³ grösser, die Potentiale ungeändert. Die Zuordnung und die auf sie gegründete Berechnung gelten also für jedes v_u zwischen 21·18 und 21·19 cm³.

Gemessen	$v_a =$	20·0	20·6	20·95	21·05	$v_z =$	21·31	21·60	22·80	27·00
Berechnet	$v_z =$	22·43	21·77	21·41	21·31	$v_a =$	21·05	21·76	19·72	16·62
Gemessen	$\omega_a =$	200	210	220	230	$\omega_z =$	490	500	510	520
Interpoliert	$\omega_z =$	509	503	496	492	$\omega_a =$	232	214	197	177
$\omega_u = 380$	$\varDelta_a =$	180	170	160	150		148	166	183	203
	$\varDelta_z =$	129	123	116	112		110	120	130	140
	$U =$	1·39	1·39	1·38	1·34		1·35	1·38	1·41	1·45
390	$U =$	1·60	1·59	1·60	1·57		1·58	1·60	1·61	1·64
400	$U =$	1·84	1·84	1·87	1·85		1·87	1·86	1·84	1·86
410	$U =$	2·12	2·15	2·21	2·20		2·22	2·18	2·13	2·12

Ergebnis: $U = 1·85$ $\omega_u = 400$ Ohm

Genaue Berechnung von v_u:

Gemessen:	$v = 21·15$	21·18	21·21	21·24 cm³ [1])
	$\omega = 250$	360	450	475 Ohm [1])
Berechnet: $\omega_u =$		400		

$\varDelta_1 = 110$ $\varDelta_{\rm I} = 1·85 \cdot 25 = 46$ $q = 2·4$

$\varrho = 0·17$ $v_u = 21·185$

und Umschlagspotential und damit einen guten Wert für das Umschlagsvolumen liefert. Es sind hier zu vier gemessenen Punkten vor dem Umschlag die gleichwertigen nach dem Umschlag berechnet und für diese aus den gemessenen Zahlen die zugehörigen kompensierenden Ohm graphisch interpoliert; ebenso für vier gemessene Punkte nach dem Umschlag die gleichwertigen vorher. Nun sind die Differenzen dieser Werte gegen 305 Ohm gebildet (den zu dem angenommenen Umschlagsvolumen von 21·165 cm³ vermeintlich gehörenden Widerstand), $\varDelta_a$ und $\varDelta_z$ und ihr Quotient U. Man sieht den auffälligen Gang dieses Wertes. Die folgenden Reihen geben U für andere als Umschlagswiderstand zu erprobende Werte; man sieht bei 380—390 Ohm den Gang seine Richtung umkehren. Da zu 21·18 cm³ erst 360 Ohm gehören,

[1]) Der letzte Wert ist interpoliert; gemessen wurde $v = 21·25$ und $\omega = 480$.

Beispiel 4. Messung von Eisen(II)-ammoniumsulfat mit $^1/_{100}$ norm. $KMnO_4$. Lösung: 100 cm³ $^1/_1$ norm. H_2SO_4.

Nr. I

Gemessen: $v =$	40·0	40·5	41·0	41·5	42·0	42·5	Geschätzt
$\varepsilon =$	480	500	540	945	970	985	$v_u = 41·25$
$\Delta\varepsilon$ unkorrigiert	20	40	405	25	25		

Gleichwertig: $v_z =$	42·5	42·0	$q = \frac{40}{25 \cdot 1·35} = 1·18$	$\varrho = 0·430$
$\varepsilon_z =$	985	970	$v_u = 41·215$	$\varepsilon_u = 770$
ε_u 700 Δ_a	220	200		
Δ_z	285	270		
750 $U =$	1·15	1·14		
760	1·245	1·240		
770	**1·35**	**1·35**		
780	1·46	1·47		

Tropfenweise titriert:

$v =$	41·133	41·167	41·200	41·233	41·267
$\varepsilon =$	590	620	740	820	870
$\Delta\varepsilon =$	30	120	80	50	

$v_u = 41·20$

Nr. II

Gemessen: $v =$	40·0	40·5	41·0	41·5	42·0	42·5	Geschätzt
$\varepsilon =$	480	500	555	940	960	970	$v_u = 41·25$
$\Delta\varepsilon$ unkorrigiert	20	55	385	20	10		

Gleichwertig: $v_z =$	42·5	42·0	$q = \frac{55}{20 \cdot 2·05} = 1·22$	$\varrho = 0·416$
$\varepsilon_z =$	970	960	$v_u = 41·208$	$\varepsilon_u = 810$
ε_u 800 Δ_a	320	300		
Δ_z	170	160		
790 $U =$	1·78	1·70		
800	**1·882**	**1·875**		
810	**2·060**	**2·062**		
820	2·27	2·29		

Tropfenweise titriert:

$v =$	41·067	41·100	41·133	41·167	41·200
$\varepsilon =$	580	625	720	830	870
$\Delta\varepsilon =$	45	95	110	40	

$41·130 < v_u < 41·133$

Nr. III

Gemessen: $v =$	40·0	40·5	41·0	41·5	42·0	42·5	Geschätzt
$\varepsilon =$	490	510	575	950	965	975	$v_u = 41·1$
$\Delta\varepsilon$ unkorrigiert	20	65	375	15	10		

Gleichwertig: $v_z =$	42·2	41·7
$v_a =$	970	960

Unsymmetrie (ber. wie bei Nr. II
$U = 2·00$ für $\varepsilon_u = 810$

$q = \frac{65}{15 \cdot 2·00} = 2·17$ $\quad \varrho = 0·214$

$v_u = 41·107$ $\quad \varepsilon_u = 810$

Tropfenweise titriert:

$v =$	41·033	41·067	41·100	41·133	41·167
$\varepsilon =$	595	660	730	840	875
$\Delta\varepsilon =$	65	70	110	35	

$41·100 = v_u < 41·106$

Beispiel 4. (Fortsetzung.)

Nr. IV	Gemessen: $v =$	40·0	40·5	41·0	41·5	42·0	$v_u = 41{\cdot}00 \pm 0{\cdot}05$
	$\varepsilon =$	490	515	780	990	1000	$\varepsilon_u = 780$
	$\Delta\varepsilon$ unkorrigiert		25	265	210	10	

Weitere Auswertung ist überflüssig, denn es wird für

$U = 1$	$U = 5 \quad \Delta_1 = 265 \quad \Delta_u = 1050 \quad \Delta_l = 50$
$1:q = 210:25 = 8{\cdot}4; \quad 1 - \varrho \lesssim 0{\cdot}1$	$q = 265:50 = 5{\cdot}3 \quad \varrho \lesssim 0{\cdot}1$

Für jeden Wert von U zwischen 1 und 5 wird ϱ oder $1 - \varrho$ noch kleiner

Tropfenweise titriert:	$v =$	40·933	40·967	41·000	41·033	41·067
$40{\cdot}967 < v_u = 41{\cdot}000$	$\varepsilon =$	600	640	780	870	900
	$\Delta\varepsilon =$		40	130	90	20

muss also das Umschlagsvolumen noch etwas grösser sein. Führt man (unter B) die Auswertung mit einem angenommenen Umschlagsvolumen von 21·18 cm³, wie man es nach den gemessenen Zahlen sofort hätte schätzen sollen, nochmals durch, so ergibt sich tatsächlich vorzügliche Übereinstimmung von Schätzung und genauer Auswertung; man findet v_u zu 21·185 cm³. Der grösste Potentialschritt liegt, wenn man die Unsymmetrie der Kurve berücksichtigt, auch tatsächlich nicht mehr zwischen 21·15 und 21·18, sondern zwischen 21·18 und 21·21 cm³.

Bei den in Beispiel 4 wiedergegebenen eigenen Messungen wurde mit $^1/_{100}$ norm. Permanganatlösung titriert und es wurden in der Nähe des Umschlags einzelne Tropfen zugegeben; 3 Tropfen waren genau 0·1 cm³ (Mittelwert aus 36 Tropfen). Wertet man die mit Reagenszusätzen von je 0·5 cm³ = 15 Tropfen erhaltenen Zahlen aus, so bekommt man auf höchstens 2 Tropfen Unterschied genau die gleichen Endwerte, wie beim Messen einzelner Tropfen. Dies ist um so beachtenswerter, als zum Messen der Potentiale hier ein überaus handlicher Kompensationsapparat verwendet wurde[1]), der aber bei derartig grossen Potentialänderungen nur eine Ablesegenauigkeit von höchstens 5 Millivolt gibt; man sieht daher, dass die vorstehenden Betrachtungen nicht nur von theoretischer Bedeutung sind, sondern in ihrer Auswirkung sogar auf technische Messungen übertragen werden können. Die Zusammenstellung der Versuchszahlen ist ohne weitere Erklärung verständlich.

[1]) Gebaut von Hartmann & Braun, Frankfurt a. M. Vgl. Zeitschr. f. analyt. Chemie **69**, 424 (1926); Zeitschr. f. angew. Chemie **40**, 349 (1927).

Zusammenfassung.

1. Die theoretische Berechnung des bei potentiometrischen Titrierungen in der Umschlagsgegend zu erwartenden Potentialganges lehrt, dass es möglich sein muss, den Endpunkt bis auf einen kleinen Bruchteil der am Umschlag zugesetzten Reagensmenge genau festzulegen. Hierfür ist es aber erforderlich, dass die Reagenszusätze in der Umschlagsgegend gleich gross genommen werden.

2. In Anwendung auf die Reaktion zwischen Chloriden und Silbernitrat liefert diese rechnerische Festlegung des Endpunktes bei Reagenszusätzen von 0·1 cm³ $^1/_{10}$ norm. Lösung ebenso genaue Werte, wie tropfenweises Titrieren mit $^1/_{40}$ norm. Lösung.

3. Der beim Titrieren von Eisen(II)-salz mit Permanganat beobachtete Potentialgang entspricht nicht dem für die Summenreaktion berechneten; offenbar sind hier, wie in zahlreichen ähnlichen Fällen, Zwischenreaktionen potentialbestimmend und zwar bei völlig gleich angelegten Versuchen in wechselndem Masse. Trotzdem muss die Auswertung möglich sein, wenn nur in einem kleinen Bereich um den Umschlag herum der Potentialgang dem einer einheitlichen, wenn auch unbekannten Reaktion entspricht. Tatsächlich kann man bei Reagenszusätzen von 0·05 cm³ $^1/_{10}$ norm. Lösung den Endpunkt rechnerisch auf weniger als $^1/_7$ dieser Menge genau festlegen.

4. Aus diesem Grunde wird empfohlen, künftig nicht so sehr auf Kleinheit, wie auf Gleichheit der Reagenszusätze in der Umschlagsgegend zu achten; die genauere Untersuchung der Abweichungen zwischen berechenbarem und gemessenem Potentialgang, sowie der Verschiebung des berechenbaren Endpunktes bei wechselnder Grösse der Reagenszusätze dürfte praktisch und theoretisch wertvolle Erkenntnisse liefern.

Herrn Dr. R. Schulze sei für sorgfältigste Durchführung der Versuche und Berechnung der Tabellen auch an dieser Stelle bestens gedankt.

Frankfurt a. M., Chem. Institut der Universität (Anorganische und analytische Abteilung) und Stuttgart.

Februar 1926.

Über den Mechanismus der Titration mit adsorbierten Indikatoren [1].

Von

J. Hodakow.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 4. 3. 27.)

1. Vor kurzem[2]) haben K. Fajans und Hassel eine Mitteilung über eine neue Art der Indikatoren veröffentlicht, mit deren Hilfe man die Ionen der Oberflächenschicht einer festen Phase nachweisen und diese Tatsache in einigen Fällen für die Titrationsanalyse verwenden konnte.

Die Theorie der Methode besteht darin, dass jedes Ion, welcher sich in der äusseren Schicht des Kristalls befindet, sich dadurch von einem inneren Ion unterscheidet und sich einem ganz freien Ion nähert, dass sein Kraftfeld nicht völlig im Inneren des Kristalls geschlossen ist, sondern sich ins äussere Medium verbreitet und hier eine für die gegebene Ionenart spezifische Wirkung hervorruft, ohne die Kristalloberfläche zu verlassen.

Die Beobachtung dieser Erscheinungen erfordert spezielle Bedingungen. In erster Linie ist es nötig: 1. Eine grosse spezifische Oberfläche der festen Phase zu erhalten, 2. solche Indikatoren zu verwenden, welche infolge irgendeiner stark ausgeprägten physikalischen Eigenschaft (wie die Radioaktivität in den Arbeiten von F. Paneth, das Färbvermögen der organischen Farbstoffe in solchen von K. Fajans) in sehr kleinen Mengen nachweisbar sind.

Fajans und Hassel haben das klassische Sol von $AgCl$ untersucht und gefunden, dass Fluoreszein (auch seine halogenreicheren Derivate) ein vorzügliches spezifisches Reagens für die Ag-Ionen darstellt, welche, wenn sie im Überschuss vorhanden sind, jedes Kriställchen von $AgCl$ umhüllen. Da die Adsorption der Fluoreszeinanionen

[1]) Mitgeteilt am 5. Kongresse der russischen Physiker (Abteilung für Molekularphysik).

[2]) Zeitschr. f. Elektrochemie **29**, 495, C I 503 (1924).

von einem starken Farbenumschlag (von gelb mit prächtiger grüner Fluoreszenz zu rot) begleitet wird, so konnten Fajans und Hassel diese Erscheinung zur Begründung einer prinzipiell neuen Methode der Titration von Halogenionen verwenden.

Ich habe eine Untersuchung zur Ermittlung eines spezifischen Reagens für den zweiten Bestandteil des Kristallgitters von $AgCl$ — für das Halogenion — vorgenommen und einen solchen Indikator in Methylviolett und auch in einigen anderen Farbstoffen der Triphenylmethanreihe gefunden. Werden diese Farbstoffe zum Sol von $AgCl$ mit Cl'-Ionenüberschuss hinzugefügt, so findet eine starke Adsorption statt. Dabei erleidet das Elektronenskelett des Chromatophors eine Deformation, welche sich in einem Farbenumschlag äussert. Die Farbenumschläge sind folgende:

Farbstoff und seine Funktion	Farbe im Überschuss von $Ag^{\cdot}$-Ionen, keine Adsorption	Farbe im Überschuss von Cl'-Ionen, d. h. in adsorbiertem Zustande	Anmerkungen
Methylviolett (basisch) Kristallviolett (basisch)	Himmelblau, in Anwesenheit von $H^{\cdot}$-Ion grün	Rosa	Gute Indikatoren; sind auf Glas usw. stark adsorbierbar
Brillantgrün (basisch)	Bläulichgrün	Gelblichgrün	Der Farbenumschlag ist etwas zu schwach
Säureviolett (sauer)	Violett (in adsorbiertem Zustande)	Blau, in der Anwesenheit von $H^{\cdot}$-Ion grün, keine Adsorption	Als Indikator ziemlich gut verwendbar
Formylviolett (sauer)	Violett (in adsorbiertem Zustande)	Blau, keine Adsorption	Dieser Farbstoff ist dadurch gekennzeichnet, dass er infolge seiner grossen Kapillaraktivität einen starken Schaum hervorruft und auf $AgCl$ im Überschuss von Cl'-Ionen stark suspendierend wirkt

Diese Indikatoren gestatten auch andere Halogenionen, darunter auch zusammengesetzte Halogene [z. B. $(CNS)'$] zu bestimmen. Es ist interessant, dass das $HgCl$-Sol, im Überschuss von Cl'-Ionen auch die obengenannten basischen Indikatoren adsorbiert, jedoch hat man dabei keinen Farbenumschlag beobachtet.

Die Adsorption dieser Farbstoffe durch *AgCl* ist infolge einer scheinbaren Adsorptionshysteresis während der Titrationszeit irreversibel. Je länger der Niederschlag mit einem Überschuss von Cl'-Ionen in Berührung stand, desto langsamer gibt er beim Hinzufügen eines Überschusses von $Ag^{\cdot}$-Ionen den adsorbierten Farbstoff ab. Die unmittelbare Ursache einer langsamen Erreichung des Gleichgewichts besteht in der Koagulation des Sols. Man darf daher bei Anwesenheit von basischen Indikatoren nicht die Halogensalze mittels Silbersalz titrieren, sondern umgekehrt.

Bei der Adsorption geht der Farbstoff mit einem Farbenumschlag in die feste Phase über. Die Lösung wird farblos, wenn die Menge des Indikators eine mehr oder weniger bestimmte Grösse nicht überschreitet, welche mit der Adsorptionskapazität des entstandenen Sols verbunden ist.

Im entgegengesetzten Falle bleibt der Indikator teilweise mit unveränderter Farbe in der Lösung. Demnach ist es bei der Titration mit den Indikatoren des Fajansschen Typus wichtig, folgende Bedingungen einzuhalten: 1. Stets in derselben Richtung zu titrieren; 2. eine genügende aber nicht zu grosse Menge des Indikators in das System einzuführen. Ich habe für jedes Kubikzentimeter einer 0·02 norm. Silberlösung von 0·5 bis 5 cm³ einer wässerigen Methylviolettlösung $4:10^{-5}$ verwendet.

2. Die Volumenanalyse nach Fajans und Hassel ist in ihren Manipulationen mit der klassischen Volumenanalyse nach der Fällungsmethode identisch, ihre Grundlagen jedoch sind durchaus neu und originell. Der prinzipielle Unterschied zwischen den gewöhnlichen Indikatoren und solchen vom Fajans-Hasselschen Typus besteht darin, dass die letzteren keine sichtbare Reaktion mit beiden Ionen zeigen, auf deren Zusammensetzung die gegebene Fällungsreaktion aufgebaut ist; derartige Reaktion ist aber für gewöhnliche Indikatoren eine notwendige und genügende Bedingung.

Dieses macht zusammen mit einer theoretischen Universalität der Methode eine Untersuchung der theoretischen Grundlagen dieser Methode notwendig. Zu diesem Zwecke wurde das Methylviolett als Adsorptiv bei *AgCl* als Adsorbens benutzt.

Ich habe die Adsorptionskapazität des *AgCl*-Sols in Abhängigkeit von seiner Ladung und von der Menge des hinzugefügten Indikators untersucht.

Es wurde eine Reihe von gleichen Portionen ($16 \cdot 10^{-4}$ g/Mol) des *AgCl*-Sols in den verschiedenen Überschüssen des $Ag^{\cdot}$- oder Cl'-Ions

durch langsames Zusammengiessen der berechneten Volumen der $2 \cdot 10^{-2}$ norm. Lösungen von $AgNO_3$ und $NaCl$ in weite Reagenzgläser unter nachfolgendem Schütteln vorbereitet. Nun wurde zu jedem System ein bestimmtes Volum der Methylviolettlösung $4 \cdot 10^{-5}$ zugefügt und nochmals längere Zeit geschüttelt. Nach einer visuellen Beobachtung wurden die Systeme während 24 Stunden sedimentiert und danach in den Kolorimeterzylinder übergeführt. Als Kontrollprobe diente jedesmal ein Probierglas mit der gleichen Farbstoffmenge, welche in einem entsprechenden Volum reinen Wassers gelöst war.

Die Resultate sind in den Tabellen 1 und 2 angeführt und durch Fig. 1 interpretiert.

Tabelle 1. 8 cm³ $AgNO_3$ ($NaCl$) $^1/_{50}$ norm. + [8 + α] cm³ $NaCl$ ($AgNO_3$) $^1/_{50}$ norm + 2 cm³ der Methylviolettlösung 4 : 100000.

α-Überschuss von		Die unadsorbierte Menge des Indikators		Anmerkungen
Cl'	$Ag^{\cdot}$	in Kubikzentimeter der primären Lösung	in Prozent	
	0·400	20·0	~ 100	Das System ist vollkommen blau gefärbt; das Koagulat ist weiss, kaum bläulich (?)
	0·200	19·6	98	Das System ist vollkommen blau; der Niederschlag ist etwas bläulich
	0·076	18·2	91	Das System ist blau mit einem Übergang zu violett. Der Niederschlag ist rosa
	0·038	15·7	78·5	Die Systeme sind violett, nach Abscheidung des rosa gefärbten Niederschlags werden sie blau
	0·010	13·1	65·5	
0·006		6·2	31·0	
0·036		3.44	17·2	Nach Abscheidung des Niederschlags erscheint die flüssige Phase fast ganz farblos
0·107		1·24	6·2	Die flüssige Phase nur in dicken Schichten zeigt schwach bläuliche Färbung
0·206		0·62	3·1	

Man sieht, dass die Adsorption des Methylviolettkations noch im Gebiete der positiven Sole beginnt und beim Überschreiten des Überladungspunktes des Sols nicht beendet ist. Nun ist der Umladungspunkt des Sols (welcher, nach Lottermoser, mit der Äquivalenz der reagierenden $Ag^{\cdot}$- und Cl'-Ionen fast zusammenfällt) dadurch gekennzeichnet, dass die Adsorptionskurve hier einen Inflexionspunkt aufweist. Dieser Inflexionspunkt ist desto stärker ausgeprägt, je geringere Mengen des Indikators auf eine gegebene Menge des entstandenen Sols kommen.

Tabelle 2. 8 cm³ $AgNO_3$ ($NaCl$) $^1/_{50}$ norm. + [8 + α] cm³ $NaCl$ ($AgNO_3$) $^1/_{50}$ norm. + 5 cm³ der Methylviolettlösung 4 : 100000.

α-Überschuss von		Die nicht adsorbierte Menge des Indikators	
Cl'	$Ag^{\cdot}$	in Kubikzentimeter der Ausgangslösung	in Prozent
	0·400	47·0	94
	0·290	43·5	87
	0·192*	38·5	77
	0·192	37·0	74
	0·092	36·5	73
	0·092	35·6	71
	0·046	30·7	61·5
	0·046	26·4	53·0
	0·014	32·4	65·0
0·000	0·000	35·2	70·5
0·024		18·7	37·5
0·120		17·5	35·0
0·120		16·5	33·0
0·514		13·0	26·0
0·514		11·1	22·2
0·320		7·1	14·2
0·414		6·3	12·6
0·620		7·88	15·8
0·880		8·20	16·4

Der Anfang der Färbung des Niederschlags ist mit * bezeichnet.

Die punktierte Kurve $\alpha\alpha$ schneidet die Adsorptionskurven in solchen Punkten, in welchen der Niederschlag visuell gefärbt wird. Die zweite punktierte Kurve $\beta\beta$ verbindet die Punkte, in denen die flüssige Phase gefärbt wird. Diese zwei Kurven sind natürlich ganz subjektiv und ungenau. Doch sind gerade diese Kurven für die Genauigkeit der Titration verantwortlich, denn sie geben die Grundlage für die Feststellung des Endpunktes ab, indem der Inflexionspunkt der Adsorptionskurve für das Auge unfixierbar bleibt.

Je kleiner die Menge des hinzugefügten Indikators ist, desto näher zueinander liegen die α- und β-Punkte der entsprechenden Kurve (genauer gesagt, ihre Projektionen auf die c-Achse). Bei der Abnahme der Menge des Indikators suchen sie sich im Inflexionspunkte zu vereinigen. Wenn man die Entfärbung der flüssigen Phase als Endpunkt der Titration annehmen will, so darf man nicht mehr als 2 cm³ der Lösung $4 \cdot 10^{-5}$ des Indikators auf $16 \cdot 10^{-4}$ g/Mol $AgCl$ verwenden, weil grössere Mengen sogar bei verhältnismässig grossen Überschüssen von Cl' unadsorbiert bleiben und die Lösung färben.

Ich habe die Adsorption von Methylviolett auch bei grossen Konzentrationen des Cl'-Ions untersucht. Sie verläuft ebenso wie eine chemische Reaktion. Das Methylviolett wird vollständig adsorbiert bis die Adsorptionsgrenze erreicht wird. Dabei erleidet die kolloide Funktion des Adsorptivs gegenüber $AgCl$ folgende Umwandlung: Koagu-

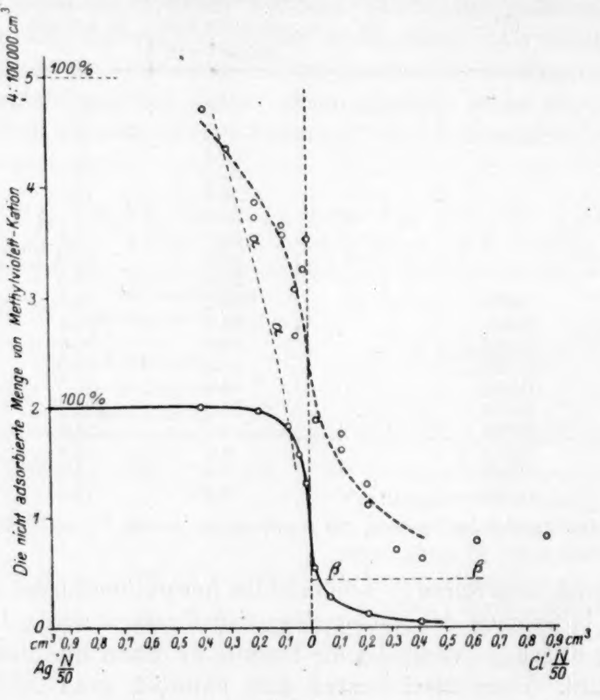


Fig. 1.

lator → Peptisator. Die Adsorptionskapazität des Sols nimmt bei Annahme der Cl'-Konzentration bis zum Koagulationspunkt nach einer linearen Funktion ab.

3. Aus allem Gesagten folgt, dass der untersuchte Prozess eine wirkliche Adsorptionserscheinung darstellt, bei welcher das während der primären Adsorption von überschüssigen $Ag^{\cdot}$- bzw. Cl'-Ionen geladene Sol als ein neues Adsorbens erscheint. Die Adsorption ist umkehrbar, wie ich das in vorläufigen Versuchen für die Verdrängung $Ag^{\cdot} \longleftrightarrow$ Methylviolett bestätigen könnte. Doch erfordert die Verdrängung des adsorbierten Methylvioletts aus dem koagulierten Sol mittels $Ag^{\cdot}$-Ionen längere Zeit, wodurch eine scheinbare Hysteresis bei unrich-

tiger Titration bedingt wird. Dass hier kein Eindringen des Farbstoffs in die Tiefe der Kristalle stattfindet, kann man durch folgenden Versuch illustrieren. Nimmt man als Adsorptiv Äthylviolett, bereitet in seiner Anwesenheit den Silberkörper vor und fügt etwas HCl zu. Nun wird das System (d. h. das adsorbierte Äthylviolett) fast momentan entfärbt, als wäre das Äthylviolett (ein azidimetrischer Indikator) frei gelöst. Ein nicht weniger klarer Beweis für die Oberflächennatur der gebildeten Verbindung besteht darin, dass die adsorbierte Menge des Methylvioletts mit der Zeit abnimmt. Man kann dieses leicht durch

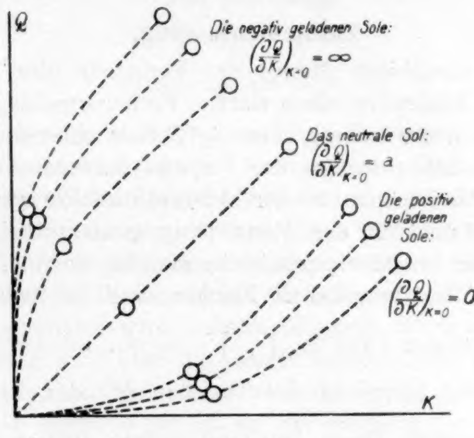


Fig. 2.

die Abnahme der spezifischen Oberfläche des $AgCl$-Sols erklären. Daraus folgt auch, dass die von mir beobachteten Systeme streng gesagt keine Gleichgewichtszustände darstellen.

Die experimentellen Angaben der Tabellen 1 und 2 kann man auf eine andere Weise als auf Fig. 1 interpretieren, nämlich in Form eines Isothermendiagramms (Fig. 2). Dieses gibt Anlass zum Studium des Anfangsteils der Adsorptionsisothermen für die elektrisch geladene Sole. Man kann bemerken, dass der Verlauf der Isothermen bei ihrem Anfang für die Adsorptionsisothermen charakteristisch ist und eine grosse praktische Bedeutung hat (z.B.: bei Konzentrierung der Radioelemente mittels Adsorption, bei Befreiung der flüssigen Medien und Gasräumen von den letzten Spuren gelöster Unreinigkeiten und Gasspuren, bei Fraktionierung mittels Adsorption der Enzyme usw.); andererseits ist für die Isothermen der asymptotische Verlauf bei grösseren Konzentrationen des Adsorptivs weder mathematisch noch physikalisch charakteristisch.

Man sieht aus Fig. 2, dass nur die Isotherme des elektrisch-neutralen Sols bei $c = 0$ einen endlichen Wert von $\left(\frac{dQ}{dc}\right)_0 = a$ besitzt, was den gewöhnlichen Adsorptionsformeln von B. Iljin, J. Langmuir usw. entspricht. Für negative Sole und positives Adsorptiv ist der Wert von $\frac{dQ}{dc} = \infty$, für positive Sole, $= 0$, also für den Fall, wo das Adsorbens und Adsorptiv gleichgeladen sind, müssen wir eine Isotherme mit einem Wendepunkt bei kleinem c erhalten.

Zusammenfassung.

Es ist die adsorbierte Menge des Farbstoffs (des Methylvioletts, welches bei der Adsorption einen starken Farbenumschlag: blau → rosa zeigt) als Funktion der Ladung eines $AgCl$-Sols untersucht und daraus die theoretische Interpretation der Fajans-Hasselschen Titrationsmethode vom Gesichtspunkte der Adsorptionslehre gegeben. Diese Interpretation besteht in der Feststellung eines prinzipiellen Unterschieds im Verlauf der Adsorptionsisothermen für die Sole, deren Ladung das gleiche oder das umgekehrte Zeichen, wie die Ladung des Farbstoffs hat. Im ersten Falle ist $\left(\frac{dQ}{dc}\right)_{c=0} = \infty$, im zweiten aber ist: $\left(\frac{dQ}{dc}\right)_{c=0} = 0$. Der Endpunkt der Titration mit den Indikatoren des Fajans-Hasselschen Typus hat eine andere Deutung als die von Fajans und Hassel gegebene.

Vorliegende Arbeit ist in der Abteilung für Molekularphysik des Moskauer Instituts für Physik und Biophysik ausgeführt worden. Dem Direktor dieses Instituts, Herrn Prof. Dr. P. Lasareff, spreche ich meinen besten Dank aus. Gleichfalls halte ich es für meine angenehme Pflicht, Herrn Prof. B. Iljin, dessen Ratschläge ich während dieser Arbeit benutzen konnte und Herrn Dr. D. Bessonow, in dessen Laboratorium die vorläufigen Versuche gemacht worden sind, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Moskau, Institut für Physik und Biophysik.

Über die Bestimmung von Molekulargewichten durch Zentrifugierung.

Zweite Mitteilung.

Von

The Svedberg.

(Mit 10 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 10. 3. 27.)

In der vorigen Mitteilung[1]) wurde ein Verfahren zur Bestimmung von Molekulargewichten durch Messung des Sedimentationsgleichgewichts auf der Zentrifuge beschrieben. Um die Brauchbarkeit des Verfahrens zu demonstrieren, wurden einige Messungen an Kohlenoxydhämoglobin, Methämoglobin und Ovalbumin mitgeteilt. Das Resultat der seitdem mittels dieser neuen Methode ausgeführten Molekulargewichtsbestimmungen wird später mitgeteilt werden. In dem vorliegenden Aufsatz wird über die Verwirklichung einer zweiten Methode zur Bestimmung von Molekulargewichten durch Zentrifugierung berichtet[2]). Diese Methode beruht auf der Messung der Sedimentationsgeschwindigkeit der Moleküle unter der Einwirkung einer sehr hohen Zentrifugalkraft. Für die Berechnung des Molekulargewichts sind ausserdem nur die Diffusionskonstante, das partielle spezifische Volumen der gelösten Substanz, die Dichte des Lösungsmittels, sowie die Temperatur erforderlich — lauter wohldefinierte und gut messbare Grössen. Die Methode der Messung der Sedimentationsgeschwindigkeit hat gegenüber der Methode der Messung des Sedimentationsgleichgewichts gewisse Vorteile. Mit Hilfe derselben ist eine schärfere Prüfung der Einheitlichkeit einer Lösung möglich, die Bestimmung des Molekulargewichts kann schneller ausgeführt werden, und die Genauigkeit ist höher, vorausgesetzt, dass die Diffusionskonstante hinreichend genau bekannt ist. Etwaige Anomalien in der Diffusion infolge Kraftwirkung zwischen den Teilchen (Bildung eines Pseudogels) können entdeckt und berücksichtigt werden, weil bei dieser Methode die Diffusion und die

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **121**, 65 (1926).

[2]) Die Prinzipien dieser Methode wurden schon früher vom Verfasser kurz angedeutet: Kolloidzeitschr. (Ergänzungsband) **36**, 57 (1925).

Sedimentation getrennt bestimmt werden, und, nicht wie beim Studium des Sedimentationsgleichgewichts, nur die Resultante beider Effekte.

Die Messmethodik wurde zunächst für das Studium der Eiweisskörper ausgebildet. Um die Sedimentationsgeschwindigkeit eines Stoffes vom Molekulargewicht etwa 30000 zu messen, ist eine Zentrifugalbeschleunigung von mindestens 70000 mal derjenigen der Schwere erforderlich, vorausgesetzt, dass das spezifische Volumen der Substanz etwa 0·75 und das Lösungsmittel Wasser von etwa 30° C ist. Die in der vorigen Mitteilung beschriebene Ultrazentrifuge ermöglicht höchstens eine Beschleunigung von 7000 mal derjenigen der Schwere zu realisieren. Eine viel wirksamere Ultrazentrifuge musste deshalb gebaut werden. Die unten beschriebene Apparatur gestattet in der Tat die Messung der Sedimentationsgeschwindigkeit unter der Einwirkung einer Zentrifugalkraft, welche im Maximum etwa 90000 mal der Schwere beträgt[1]).

Theoretische Grundlagen der Methode.

Die Zentrifugalkraft pro Mol ist $M(1-\varrho V)\omega^2 x$ und die Reibungskraft pro Mol ist $f\cdot\frac{dx}{dt}$, wo

M = Molekulargewicht,
V = partielles spezifisches Volumen,
ϱ = Dichte des Lösungsmittels,
ω = Winkelgeschwindigkeit der Zentrifuge,
x = Abstand von der Rotationsachse der Zentrifuge,
f = Reibungskoeffizient pro Mol,
t = Zeit.

Wenn die Bewegung der Moleküle konstant geworden ist — was nach einer sehr kurzen Zeit der Fall ist —, so sind die beiden Kräfte gleich und entgegengesetzt, also

$$M(1-\varrho V)\omega^2 x = f\cdot\frac{dx}{dt}.$$

Für eine verdünnte Lösung gilt ausserdem die Beziehung

$$f=\frac{RT}{D},$$

wo D die Diffusionskonstante bedeutet. Nach Substitution erhalten wir also für das Molekulargewicht

[1]) Das Bauen dieser ziemlich kostspieligen Apparatur wurde durch Unterstützung seitens des Fonds „Therese och Johan Anderssons Minne", sowie des chemischen Nobelfonds ermöglicht.

$$M = \frac{RT}{D(1-\varrho V)} \cdot \frac{\frac{dx}{dt}}{\omega^2 x}. \tag{1}$$

Der Ausdruck $\frac{\frac{dx}{dt}}{\omega^2 x}$ bedeutet die Sedimentationsgeschwindigkeit unter dem Einfluss der Kraft Eins. Diese Geschwindigkeit ist bei einer bestimmten Temperatur und in einem bestimmten Lösungsmittel eine für jede Molekülart charakteristische Konstante. Durch Einführung dieser Grösse, die im folgenden die spezifische Sedimentationsgeschwindigkeit s genannt werden soll, erhalten wir

$$M = \frac{RTs}{D(1-\varrho V)}. \tag{2}$$

Es ist einleuchtend, dass die Ausdrücke (1) und (2) nur unter der Bedingung benutzt werden können, dass die Veränderung der Zentrifugalkraft mit wachsendem Abstande von der Rotationsachse klein genug ist, um zu erlauben, dass die Beziehung $\frac{x_2 - x_1}{t_2 - t_1} = \frac{dx}{dt}$ für die Berechnung von $\frac{dx}{dt}$ verwendet wird. Wenn dies nicht der Fall ist, muss die integrierte Form der Gleichung (1) benutzt werden. Wir erhalten also unter diesen Umständen für das Molekulargewicht

$$M = \frac{RT \ln \frac{x_2}{x_1}}{D(1-\varrho V)\,\omega^2 (t_2 - t_1)}. \tag{3}$$

Die Sedimentationsgeschwindigkeit $\frac{dx}{dt}$ einer gewissen Molekülart wird durch Messung der Verschiebung der Grenzfläche zwischen Lösung und Lösungsmittel gefunden. Nun ist es aber nicht möglich, ein so starkes Zentrifugalfeld zu realisieren, dass beim Zentrifugieren eines Eiweisskörpers eine für die Messung hinreichend scharfe Grenzlinie entsteht. Infolge der Diffusion verwischt sich dieselbe mit der Zeit immer mehr. Für den Fall, dass die Lösung aus einer Mischung verschiedener Molekülarten besteht, so sollte, wenn eine hinreichend rasche Zentrifugierung möglich wäre, eine Reihe von Grenzlinien entstehen, infolge der Diffusion verwischen sich dieselben jedoch so, dass wenigstens für Moleküle mit nahe aneinanderliegenden Gewichten nur eine allmähliche Konzentrationsänderung bemerkbar ist. Die günstigste Versuchsbedingung, welche sich noch realisieren lässt, ist diejenige, dass die Zentrifugierung rasch genug vor sich geht, um nach einer im

Verhältnis zur totalen Dauer der Zentrifugierung kurzen Zeit reines Lösungsmittel im obersten Teil der Zelle, in der die Lösung eingeschlossen ist, erscheinen zu lassen. In diesem Falle besagt die Theorie der Diffusion, dass die Grenzfläche sich dort befindet, wo die Konzentration der Lösung zur Hälfte gesunken ist im Verhältnis zur Konzentration der Lösung in dem Teil der Zelle, wo sich noch kein Konzentrationsgefälle ausgebildet hat. Durch Aufsuchen dieser Stelle kann also die Lage der Grenzfläche festgestellt werden. Wenn die Lösung in ein sektorförmiges Gefäss eingeschlossen ist — und dies ist aus mehreren Gründen die vorteilhafteste Form —, so tritt infolge der wachsenden Breite des Gefässes gegen die Peripherie hin und infolge der Zunahme der Zentrifugalbeschleunigung gegen die Peripherie eine mit der Zeit zunehmende gleichmässige Verarmung der ganzen Lösung ein. Dieser Effekt ist durch die Gleichung[1])

$$c_t = c_0 \cdot \left(\frac{x_0}{x_t}\right)^2 \tag{3}$$

gegeben, wo c_0 die Konzentration zur Zeit, wenn sich die Grenzfläche im Abstande x_0 von der Rotationsachse befindet, bedeutet, und c_t die der Grenzflächenlage x_t entsprechende Konzentration ist. Aus diesem Grunde ist, wie oben hervorgehoben wurde, beim Aufsuchen der Ort des Halbwerts der Konzentration als Referenzkonzentration nicht die ursprüngliche Konzentration, sondern die augenblickliche Konzentration im konstanten Teile der Lösung zu wählen.

Die Häufigkeitsverteilung der verschiedenen Molekülarten einer Eiweisslösung kann nun folgenderweise gefunden werden. Das Minimumgewicht m nehmen wir als bekannt an (wie z. B. im Falle des Hämoglobins 33400)[2]), und auch die Diffusionskonstante der verschiedenen Molekülarten. Im allgemeinen lässt sich nur die Diffusionskonstante der am häufigsten in der Lösung vorkommenden Moleküle approximativ ermitteln, daraus kann aber mit Hilfe der Beziehung

$$\frac{D_2}{D_1} = \sqrt[3]{\frac{M_1}{M_2}} \tag{4}$$

auch die Diffusionskonstanten der übrigen Formen approximativ berechnet werden, vorausgesetzt, dass die Molekulargewichte nicht allzu weit auseinanderliegen, d. h. vorausgesetzt, dass die Verteilungskurve nicht allzu flach ist (im Falle einer sehr ungleichkörnigen Lösung

1) The Svedberg und H. Rinde, Journ. Amer. Chem. Soc. **46**, 2677 (1924).

2) E. Cohn hat aus analytischen Daten diesen Wert als das wahrscheinlichste Minimumgewicht berechnet (Privatmitteilung).

verwendet man lieber die Methode des Sedimentationsgleichgewichts). Man berechnet nun für eine gewisse Zentrifugierungszeit t die Diffusionskurven der verschiedenen Molekülarten mit den Molekulargewichten $M_1 = m$, $M_2 = 2m$, $\ldots M_n = nm$ mit Hilfe der aus der Lehre von der Diffusion bekannten Beziehungen

$$c_z = \frac{c_0}{2}\left(1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^y e^{-y^2}dy\right). \tag{5}$$

$$y = \frac{z}{\sqrt{4Dt}}.$$

Hier ist c_z die Konzentration im Abstande z von der Grenzlinie nach der Zeit t, c_0 die Konzentration der unveränderten Lösung. Die Funktion $\frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^y e^{-y^2}dy$ ist die bekannte Wahrscheinlichkeitsfunktion und kann aus Tabellen erhalten werden[1]).

Diese Kurven werden in ein Diagramm so eingezeichnet, dass die Punkte, wo die Konzentration 50% beträgt, sich in solchen Abständen vom Origo des Diagramms befinden, dass die Lage dieser Punkte den während der Zeit t erfolgten Verschiebungen der Grenzflächen der verschiedenen Molekülarten von der Flüssigkeitsoberfläche entsprechen. Nun ist ja aus der Zentrifugierung nur die Verschiebung der am häufigsten vorkommenden Molekülart approximativ bekannt, daraus kann aber, da ja jetzt M und D bekannt sind, mit Hilfe einer der Beziehungen (1), (2) oder (3) auch die Verschiebung der anderen Molekülarten approximativ berechnet werden. Man ermittelt nun mit Hilfe dieses Diagramms in regelmässigen Abständen von der Flüssigkeitsoberfläche, z. B. für jedes Millimeter, diejenigen Beiträge α, β, γ usw., welche jede Molekülart zur Totalkonzentration der Mischung liefert. Multipliziert man jeden Beitrag mit dem Bruchteil c_1, $c_2 \ldots$ usw., welche die Molekülart von der Totalkonzentration der Lösung ausmacht, so ist die Summe dieser Thermen gleich der in diesem Abstande von der Flüssigkeitsoberfläche beobachteten Konzentration C_x. Man bekommt also ein System von simultanen, linearen Gleichungen

$$\left.\begin{aligned} \alpha_1 c_1 + \beta_1 c_2 + \gamma_1 c_3 + \cdots &= C_{x_1} \\ \alpha_2 c_1 + \beta_2 c_2 + \gamma_2 c_3 + \cdots &= C_{x_2} \\ \alpha_3 c_1 + \beta_3 c_2 + \gamma_3 c_3 + \cdots &= C_{x_3} \end{aligned}\right\} \tag{6}$$

die zur Berechnung von c_1, $c_2 \ldots$ usw. dienen.

---

[1]) Z. B. Czuber, Wahrscheinlichkeitsrechnung, S. 385. B. G. Teubner, Leipzig 1908.

In dem Falle der bisher studierten Eiweisskörper war es immer möglich, eine hinreichend rasche Zentrifugierung zu erhalten, um für die Zeichnung der Diffusionskurven der verschiedenen Molekülarten die einfachen Beziehungen (5) verwenden zu können. Diese Beziehungen haben jedoch nur dann Gültigkeit, wenn für diejenige Molekülart, für deren Diffussion sie benutzt werden, die Zeit, welche verstrich, ehe reines Lösungsmittel sich infolge der Zentrifugierung gebildet hat, kurz ist, im Vergleich mit der totalen Zeit der Zentrifugierung.

Wenn dies nicht der Fall ist, können die Diffusionskurven mit Hilfe der folgenden von M. Mason und W. Weaver abgeleiteten Gleichung[1]) berechnet werden:

$$\left.\begin{aligned} \frac{C_x}{C_0} &= -\frac{B\sqrt{t}}{\sqrt{D\pi}}\, e^{-\frac{(Bt-x)^2}{4Dt}} + \frac{1}{2}\left[1 - \Theta\left(\frac{Bt-x}{\sqrt{4Dt}}\right)\right] \\ &+ \frac{1}{2}\, e^{\frac{Bx}{D}}\left[1 + \frac{B}{D}(Bt+x)\right]\left[1 - \Theta\left(\frac{Bt+x}{\sqrt{4Dt}}\right)\right], \end{aligned}\right\} \qquad (5a)$$

wo B die Sedimentationsgeschwindigkeit und $\Theta\left(\frac{Bt-x}{\sqrt{4Dt}}\right)$ bzw. $\Theta\left(\frac{Bt+x}{\sqrt{4Dt}}\right)$ die Wahrscheinlichkeitsintegrale mit dem betreffenden Argument bedeuten. Die Gleichung (5a) ist unter der Voraussetzung konstanter Beschleunigung abgeleitet worden und gilt deshalb nur für ein verhältnismässig kleines x-Intervall. Es muss ferner die Bedingung erfüllt sein, dass sich in der Zelle noch eine Strecke Lösung von konstanter Konzentration befindet, so dass die Lösung als unbegrenzt in der Richtung positiver x-Werte betrachtet werden kann.

Einige mit Hilfe der Formel (5a) durchgeführten Berechnungen haben gezeigt, dass es bei einer Zentrifugalbeschleunigung von etwa 70000 mal derjenige der Schwerkraft zulässig ist, die einfache Formel (5) nach 4 Stunden Zentrifugierung für den Fall eines Molekulargewichts von 16700 und nach 2 Stunden für den Fall eines Molekulargewichts von 33400 zu benutzen.

Betreffs der Messung der Diffusionskonstante ist zu bemerken, dass diese Grösse, falls die Lösung aus annähernd gleichgrossen Molekülen besteht und die Zeit der Zentrifugierung lang genug gewählt wird, mit Hilfe der Gleichungen (5) oder (5a) aus denselben Beobachtungen berechnet werden kann, welche zur Ermittlung der Sedimentationsgeschwindigkeit dienen. Man bestimmt dabei die Diffusionskonstante

[1]) Phys. Review (2), **23**, 412 (1924).

unter genau denselben Bedingungen wie die spezifische Sedimentation. Die Diffusionskonstante kann natürlich auch unabhängig von der Zentrifugierung gemessen werden[1]).

Apparatur und Messverfahren[2]).

Die bisher benutzte Apparatur ist folgenderweise konstruiert[3]). Der Rotor, worin vier Zellen für die Lösungen montiert sind, ist ein scheibenförmiger Zylinder von 150 mm Diam. und 60 mm Höhe und besteht aus schwedischem Chromnickelstahl. Um den Rotor in schnelle Rotation zu versetzen, sind an den Enden der Welle des Rotors zwei kleine Turbinen angebracht, welche durch komprimiertes Maschinenöl gespeist werden. Die Turbinen erhalten etwa 240 Liter Öl von maximal 11 kg/cm² Druck pro Minute. Gleichzeitig wird durch die beiden Gleitlager der Rotorwelle etwa 7·0 Liter Öl pro Minute getrieben. Dieser Ölstrom dient zum Schmieren und zum Kühlen der Lager. Um zu starke Erwärmung des Rotors zu vermeiden, muss derselbe in Wasserstoff von reduziertem Druck („Wasserstoffvakuum") rotieren. Sowohl

---

[1]) Hinsichtlich der Messmethodik siehe z. B. Svedberg, Kolloidzeitschr. Ergänzungsband zu **36**, 53 (1925).

[2]) Für eine mehr eingehende Beschreibung der Apparatur siehe: Svedberg und Lysholm, Nova Acta Reg. Soc. Scient. Upsaliensis, vol. ex. ord. ed. 1927.

[3]) Die Zentrifuge wurde grösstenteils in den Werkstätten der Ljungström Dampfturbinen Akt.-Ges. gebaut. Für dieses grosse Entgegenkommen haben wir in erster Linie Herrn Oberingenieur F. Ljungström zu danken. Von Ingenieur Ljungström stammen auch die wichtigsten Grundgedanken in der Konstruktion, wie z. B. die Benutzung von Ölturbinen für den Antrieb der Zentrifuge. Als eigentlicher Konstrukteur ist Herr Ingenieur A. Lysholm zu nennen. Ingenieur Lysholm hat auch während der mehrere Monate dauernden Prüfung und Justierung der Zentrifuge, welche Arbeit in unserem Laboratorium geschah, mit unermüdlichem Interesse unsere Versuche verfolgt und uns mit Rat und Tat geholfen. Mit den Detailberechnungen und der Ausführung der Arbeitszeichnungen haben uns die Herren Ingenieure G. Nordgren und G. Johansson gedient. Die während der Prüfung der Zentrifuge als nötig gefundenen Verbesserungen wurden in unserer eigenen Werkstatt von dem Mechaniker des Insituts Herrn I. Eriksson ausgeführt. Herr Eriksson hat auch während dieser Arbeit mehrmals wichtige Verbesserungen vorgeschlagen.

Betreffs der übrigen Teile der Apparatur ist folgendes zu nennen: Die Zentrifugalölpumpe mit Motor wurde von Zander & Ingeström, Stockholm geliefert. Der Ölkühler wurde von Stal, Finspong hergestellt. Die Vakuumpumpe lieferte Peiffer, Wetzlar, die meisten elektrischen Messinstrumente stammen von Hartmann & Braun und von Siemens-Schuckert, optische Teile lieferten Zeiss, Jena und Steeg & Reuter, Homburg. Die Ölbehälter sowie die gröberen Rohrleitungen wurden von der Mechanischen Werkstatt Tullgarn, Upsala hergestellt. Die Kamera, die Zellen, das Stroboskop, die meisten Rohrleitungen, sowie zahlreiche Einzelteile der verschiedenen Apparate wurden in eigener Werkstatt hergestellt.

Wasserstoff von Atmosphärendruck als Luftvakuum ist unbrauchbar. Um zu verhindern, dass Öl von den Lagern nach der Rotorscheibe gelangt, ist der Teil der Welle zwischen den Lagern und der Scheibe mit einem System von besonderen Zentrifugalabdichtungen, wie sie in Dampfturbinen verwendet werden, versehen. Fig. 1 zeigt den Rotor mit den Turbinenschrauben. Eine der vier Stahlhülsen für die Zellen ist herausgenommen.

In Fig. 2 ist eine diagrammatische Zeichnung der Zentrifuge abgebildet. Dieselbe gibt links einen Axialschnitt und rechts einen Schnitt

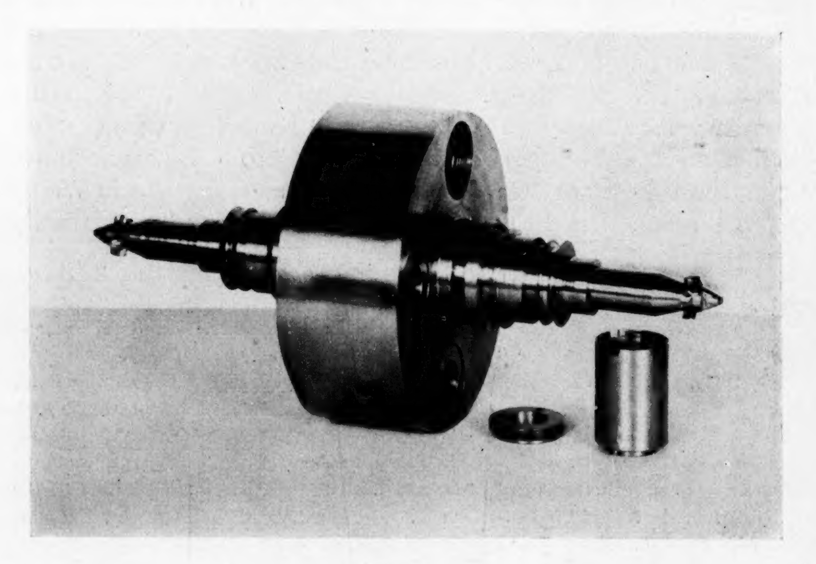


Fig. 1.

senkrecht zur Rotationsachse wieder. Die Hauptteile der Zentrifuge sind der Rotor, der Oberteil und der Unterteil (aus Stahl), sowie die zwei Seitenteile (aus Messing). Der Rotor ist horizontal gelagert und wird von den Seitenteilen getragen. In denselben befinden sich die Turbinenkammern mit Ein- und Ausflussrohren für den Ölstrom zu den Turbinen sowie Ausflussrohren für das Spülöl der Lager. In den Seitenteilen befinden sich ferner die Axiallager der Turbinen, und in denselben sind die Leitungen für Vakuum und Abdichtungsöl eingeschraubt, sowie zwei Thermoelemente für die Messung der Temperatur der Gleitlager der Rotorwelle. Zwei runde Beobachtungsfenster sind in den Seitenteilen so montiert, dass die Fenster durch elektromagnetisch betätigte

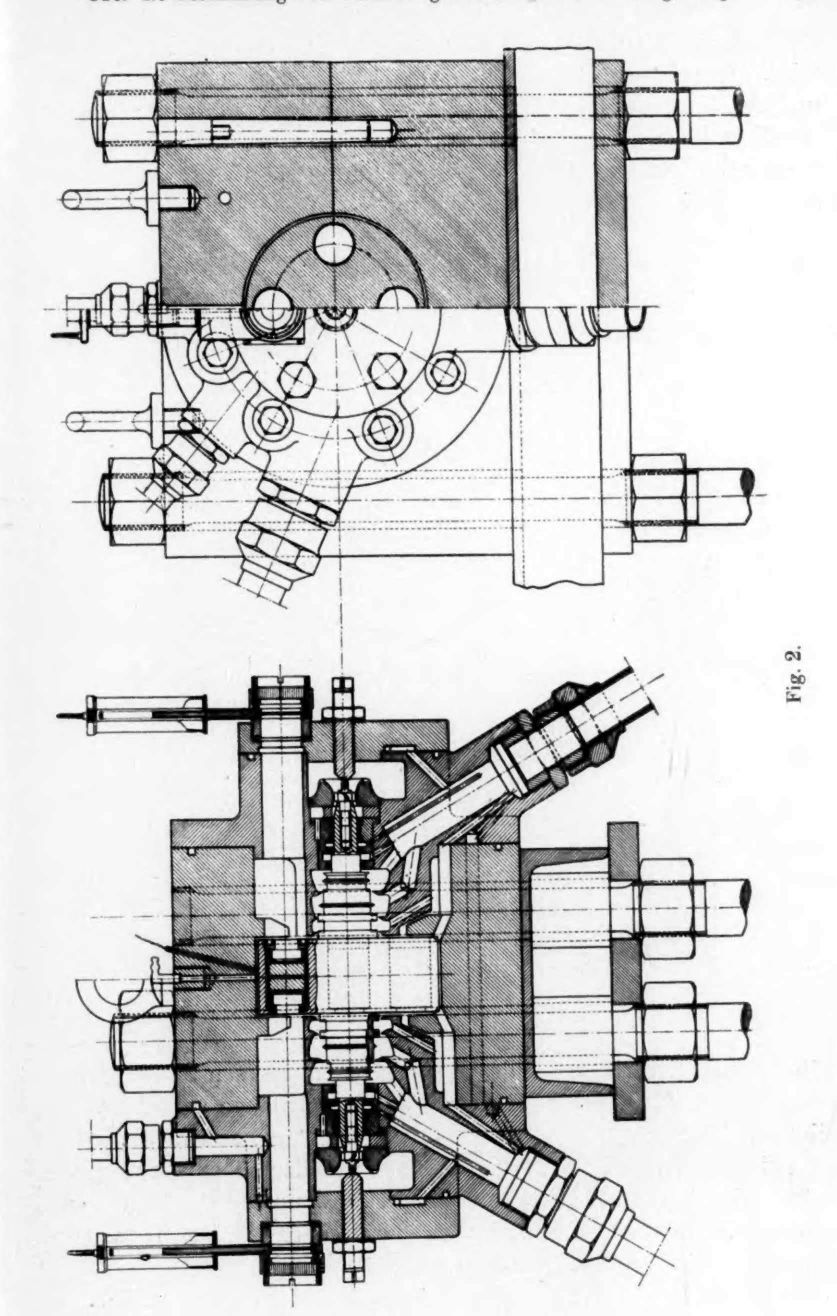


Fig. 2.

Messingscheiben gegen Ölstaub geschützt sind, wenn nicht beobachtet wird. Der Oberteil der Zentrifuge trägt Einflussrohr für Wasserstoff und ein Thermoelement für die Messung der Temperatur der Innenwand der Zentrifuge. Die drei Hauptteile werden durch kräftige Schrauben zusammengehalten. Der Oberteil kann mittels eines Krans gehoben und zur Seite geschoben werden, um die Zellen bequem einsetzen zu

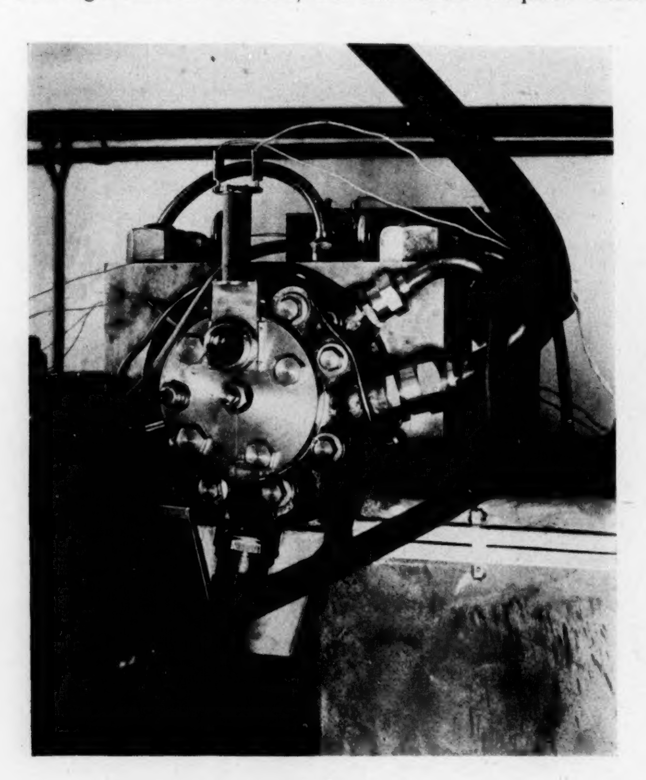


Fig. 3.

können. Die Zentrifuge ist durch ein in einem grossen Betonfundament eingegossenen System von eisernen Balken und Stäben verankert. Fig. 3 gibt eine Photographie der zusammenmontierten Zentrifuge wieder.

Die an dem 20 PS Dreiphasenmotor *A* der schematisch gezeichneten Fig. 4 direkt gekuppelte Zentrifugalpumpe *B* saugt das Öl von dem Behälter *C* und treibt es durch den Ölkühler *D* nach der Zentrifuge *E*. Von den Turbinen gelangt es durch die Rohre *FF* (nur eines davon in der Figur zu sehen) nach dem Behälter zurück. Das

Schmier- und Kühlöl gelangt durch die Rohre *GG* (nur eines davon gezeichnet) nach dem unteren Behälter *H* und wird von dort aus mittels der Pumpe *I* durch das Filter *K* nach dem oberen Behälter *C* getrieben. *L* ist der Behälter für das Abdichtungsöl, *M* die Vakuumpumpe und

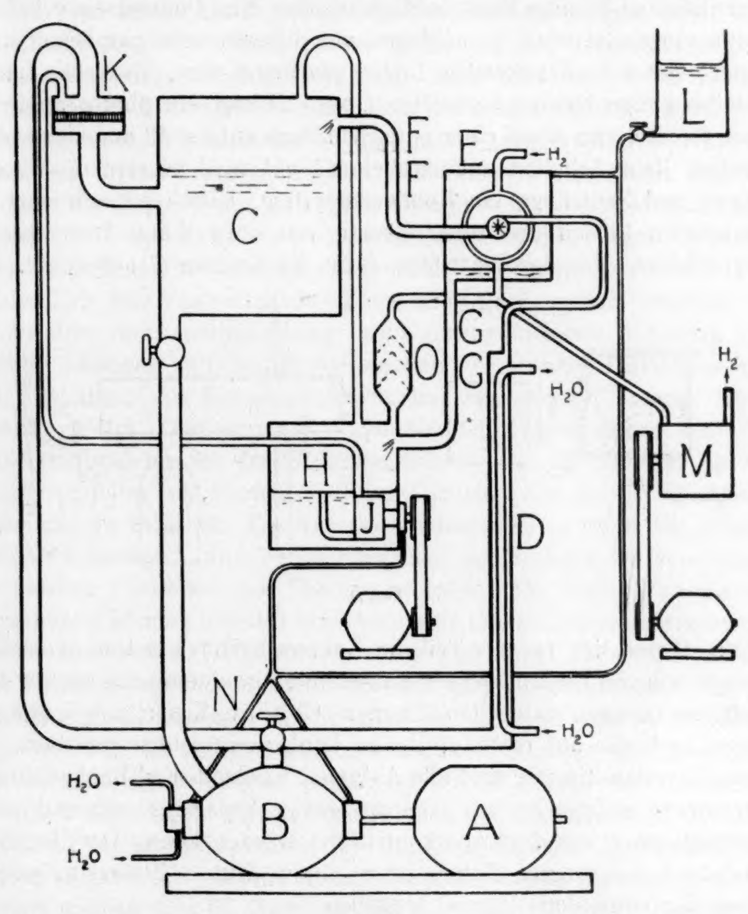


Fig. 4.

O ein Tropfenfänger. Durch Umlegen des Dreiweghahnes *N* wird vor jeder Zentrifugierung das Öl einige Zeit durch das Filter *K* gepresst um es von Staub vollständig zu befreien[1]).

[1]) Das von der Vacuum Oil A.-Ges. gelieferte „Gargoyle Velocite Oil E“ hat sich von allen bisher untersuchten Ölproben als die beste erwiesen.

Die in Fig. 4 skizzierten Apparate befinden sich alle in demselben Zimmer. Dort ist auch die Vakuumpumpe und die Beleuchtungseinrichtung aufgestellt (Fig. 5). Die letztere besteht aus einem auf Schienen fahrbaren, wassergefüllten, doppelwandigen Haus *A*, in welches eine Argentalampe *B*, eine Punktlichtlampe oder eine Quarzglasquecksilberlampe eingesetzt wird, je nachdem mit diffusem oder parallelem sichtbaren oder mit ultraviolettem Lichte gearbeitet wird. Zwischen Lampe und Zentrifuge können Lichtfilter *C* und *D* und ein photographischer Zentralverschluss *E* auf einer optischen Bank aufgestellt und einreguliert werden. Beim Arbeiten mit parallelem Licht wird ausserdem zwischen Lampe und Zentrifuge ein Kondensorsystem, bestehend aus zwei gut korrigierten Linsen und einer Blende von etwa 2 mm Durchmesser, eingeschaltet. Vor der Zentrifuge *F* ist die Kamera *G* aufgestellt. Das

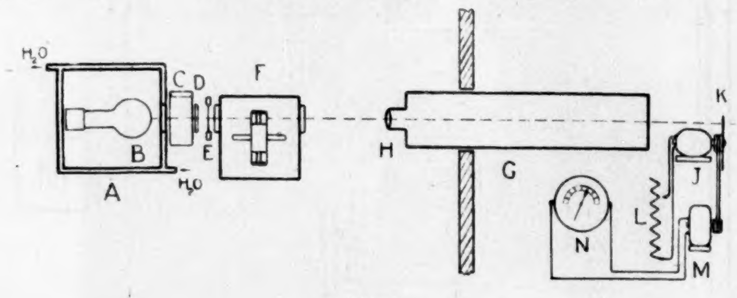


Fig. 5.

Objekt *H* und der vordere Teil der Kamera befinden sich in demselben Zimmer wie die Zentrifuge, der Kassettenteil in einem anderen vor dem Zentrifugenzimmer gelegenen Zimmer. Objektiv, Kassettenteil und die Balgen sind alle auf einer optischen Bank verschiebbar montiert. In diesem zweiten Zimmer sind alle Anlasser, Kontroll- und Beobachtungsinstrumente aufgestellt, so dass die ganze Apparatur während einer Zentrifugierung von dort aus kontrolliert werden kann. Der Regulierwiderstand des grossen Motors ist in einem dritten Zimmer aufgestellt wegen der störenden Wärme desselben.

Als Objektiv dient für sichtbares und langwelliges ultraviolettes Licht ein von der Firma Zeiss gebautes Spezialobjektiv von 99 cm Brennweite und das Öffnungsverhältnis $F: 12{\cdot}5$. Für kurzwelliges ultraviolettes Licht dient eine einfache bikonvexe Quarzlinse von 100 cm Brennweite und das Öffnungsverhältnis $F: 40$. Für sichtbares Licht werden Wratten-, Ilford- und Lifa-Lichtfilter verwendet. Für langwelliges ultraviolettes Licht ($\lambda = 366\ \mu\mu$) diente Wratten- oder Corning-Nickel-

glasfilter. Um kurzwelliges ultraviolettes Licht von passender Wellenlänge abzusondern, werden Chlor- und Bromfilter derselben Konstruktion benutzt, wie sie in der vorigen Mitteilung betreffs der Apparatur für das Studium des Sedimentationsgleichgewichts beschrieben wurden.

Die Tourenzahl der Zentrifuge wird stroboskopisch gemessen. Vor dem Kassettenteil der Kamera ist ein Elektromotor *I* aufgestellt (Fig. 5), der eine Stroboskopenscheibe *K* trägt. Man blickt durch die Löcher der Scheibe und die Kamera nach dem Rotor und reguliert durch Verschiebung eines Widerstandes *L* die Geschwindigkeit der Scheibe bis Koinzidenz erster Ordnung eintritt. Der Motor ist mit einem Magnetinduktor *M* gekuppelt, der auf ein in Touren direkt geeichtes Hitzdrahtinstrument *N* einwirkt. Die Tourenzahl der Zentrifuge kann in dieser Weise nach Einstellen des Stroboskops direkt abgelesen werden. Von Zeit zu Zeit muss natürlich das Stroboskop nachreguliert werden.

In dem Instrumentenzimmer sind ferner folgende Apparate aufgestellt: Anlasser und Regulierwiderstände sämtlicher Elektromotoren (mit Ausnahme des Regulierwiderstandes des grossen Motors), Kühlwasserregulator, Ölmanometer, Vakuummeter, Galvanometer und Ablesevorrichtung für die drei Thermoelemente. Um die Kühlung des Öls richtig einstellen zu können, ist der Ölkühler mit vier Widerstandsthermometern versehen. Ein Widerstandsthermometer ist in den grossen Ölbehälter montiert, und ein solcher dient zur Messung der Temperatur der zweiten Lötstellen der Thermoelemente. Alle diese Widerstandsthermometer können mittels Linienwähler an einem in dem Instrumentenzimmer montierten Temperaturmessungsinstrument abgelesen werden. Dort befinden sich auch Voltmeter und Regulierwiderstände für die Beleuchtungseinrichtung, die Schalter der Lampen und der Elektromagneten der Zentrifugenfenster, sowie der Schalter des gleichfalls elektromagnetisch betätigten photographischen Zentralverschlusses.

Nach der obigen kurzen Beschreibung der allgemeinen Einrichtung der Zentrifugierungsapparatur für die Messung der Sedimentationsgeschwindigkeit soll jetzt die Konstruktion der Zellen etwas eingehender erörtert werden (Fig. 6). Zwei runde Platten aus Glas oder Bergkristall, 30 mm Diam. und 10 mm dick, werden auf beiden Seiten einer mit einem sektorförmigen Ausschnitt versehene Glasplatte von 30 mm Diam. und 1·85 mm Dicke fest gekittet. Der Sektorwinkel ist 5° und das Zentrum des Sektors, welches natürlich mit dem Zentrum des Rotors zusammenfällt, liegt 52·2 mm von der Mitte der runden Platten der Zelle. Die Zelle wird in ein Stahlrohr, das gegenüber der Öffnung der Zelle ein Loch hat, eingekittet. Das Stahlrohr mit der Zelle wird in

eine Stahlhülse eingeführt und an beiden Enden durch ein System von Sektorscheiben gestützt. Von der Zelle aus gerechnet kommt zuerst eine 0·5 mm dicke Ebonitscheibe mit einem Sektor von 6°, dann eine 0·5 mm dicke Messingscheibe mit einem Sektor von 3° und schliesslich ein Hohlzylinder aus Messing mit einem Sektor von 6°. Besondere Stifte und Nuten sorgen dafür, dass alle diese Teile sich gegenseitig in der richtigen Lage befinden. Die Stahlhülse mit der Zelle wird in eines der vier Löcher des Rotors eingesteckt und mittels einer Schraubenmutter festgehalten. Je nach der Art des Experiments wird eine oder drei Zellen gleichzeitig benutzt, wie dies in der Beschreibung der Apparatur für die Messung des Sedimentationsgleichgewichts (vorige Mitteilung) näher auseinandergesetzt wurde. Die Länge des Hohlraumes

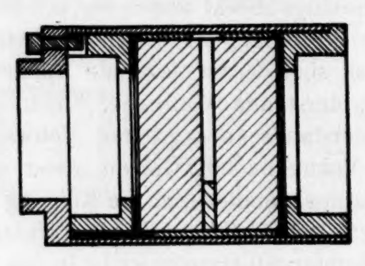
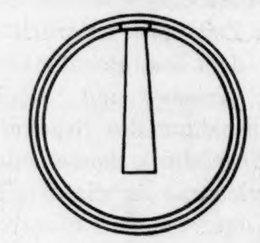



Fig. 6.

der Zellen sowie die Form des Ausschnittes in den 0·5 mm dicken Messingscheiben richten sich danach.

Die Messung der Temperatur in der Zelle während einer Zentrifugierung bietet eine gewisse Schwierigkeit. Am einfachsten gestaltet sich folgendes Verfahren: Eine Reihe von Substanzen bekannten Schmelzpunkts wird hergestellt. Für Temperaturen zwischen 30° und 36° empfehlen sich Mischungen von Azoxybenzol und Piperonal. Der Reihe nach wird nun die eine dieser Substanzen nach der anderen in die Zelle gebracht und unter solchen Bedingungen zentrifugiert wie die zu untersuchende Lösung zu zentrifugieren ist. Man ermittelt in dieser Weise, welche Substanz eben unter diesen Bedingungen (Tourenzahl, Wasserstoffzufuhr) schmilzt und gleichtzeitig liest man vermittels des Thermoelements die Temperatur der Lager und der Wand der Zentrifuge ab. Durch passende Regulierung des Wasserstoffstromes, unter gleichzeitigem Pumpen, gelingt es, die Temperaturdifferenz zwischen Wand der Zentrifuge und Zelle auf etwa 1·5° herabzudrücken. Ohne

Wasserstoff erwärmt sich der Rotor 10° und mehr über die Temperatur der Wand. Die Lager sind etwa 0·5° wärmer als die Wand.

Der Rotor mit den Zellen muss genau ausgewuchtet werden. Zu diesem Zwecke wurde eine einfache Balanciermaschine nach dem Prinzip des Systems Lawaczeck-Heymann gebaut[1]). Der Rotor wird in zwei Gleitlager gesteckt, die aus je zwei in 90° gegeneinander geneigten Flächen aus Lagermetall bestehen. Die Lager sind auf zwei starken Stahlfedern befestigt. Die eine der Feder trägt einen kleinen Spiegel und vor dem Spiegel befindet sich eine Linse und eine Glühlampe. Ein Bild des Glühfadens wird in dieser Weise auf eine Skala geworfen und eventuelle Vibrationen der Feder können gemessen werden. Vermittels eines passend montierten Elektromotors wird dem Rotor eine Geschwindigkeit, die höher ist als die kritische Geschwindigkeit des federnden Systems, mitgeteilt. Dann schaltet man den Motor aus, lässt den Rotor frei laufen und beobachtet den Ausschlag auf der Skala, wenn eben die kritische Geschwindigkeit passiert wird. Durch systematisches Ankleben kleiner Wachsklumpen an verschiedenen Punkten des Rotors wird der Ausschlag zum Verschwinden gebracht. Die Wachsklumpen werden dann durch passende Bleikörner, welche man in den Stahlhülsen anbringt, ersetzt.

Die Bestimmung des Molekulargewichts eines Eiweisskörpers durch Messung der Sedimentationsgeschwindigkeit geschieht folgenderweise: Die Lösung oder bzw. zwei Lösungen mit oder ohne Standard — wie in der vorigen Mitteilung betreffs der Messung des Sedimentationsgleichgewichts beschrieben wurde — werden in den Zellen gefüllt und mit einer etwa 2 mm dicken Schicht von Vakuumöl bedeckt. In diesem Falle dient das Öl nicht nur als Verdunstungs- und Temperaturschutz, sondern auch um ein Sieden der Lösung zu verhindern. Die Zentrifugierung wird ja bei einem Drucke von nur etwa 15 mm Wasserstoff und bei einer Temperatur von etwa 30° ausgeführt und die Lösung würde deshalb bald ins Sieden geraten. Der Druck einer 2 mm-Ölschicht ist aber bei unserer Zentrifuge schon bei einer Tourenzahl von 10000 pro Minute gleich einer Atmosphäre, und diese Geschwindigkeit wird in etwa 3 Minuten erreicht. Die für Messungen verwendeten Tourenzahlen sind von 20000 bis 40000. Die Zellen werden dann in ihren Stahlhülsen eingeführt, die Hülsen in den Rotor befestigt, gewisse Flächen des Oberteils der Zentrifuge und gewisse Fugen zum Abdichten

[1]) Die Balanciermaschine wurde unter Mitwirkung von Ingenieur G. Nordgren konstruiert.

mit Wollfett bestrichen, der Oberteil aufgelegt und festgeschraubt. Die Fenster werden eingesteckt und die Leitungen zu dem Elektromagneten derselben werden angeschlossen.

Nachdem Luftblasen aus der Zentrifugalpumpe in üblicher Weise durch Öffnen der dazu dienenden Hähne entfernt, die Hähne zum Behälter des Abdichtungsöls geöffnet worden sind und das Kühlwasser des Axiallagers der Zentrifugalpumpe angelassen, wird der grosse Motor langsam in Gang gesetzt. Wenn der Öldruck zu etwa 3 kg/cm²

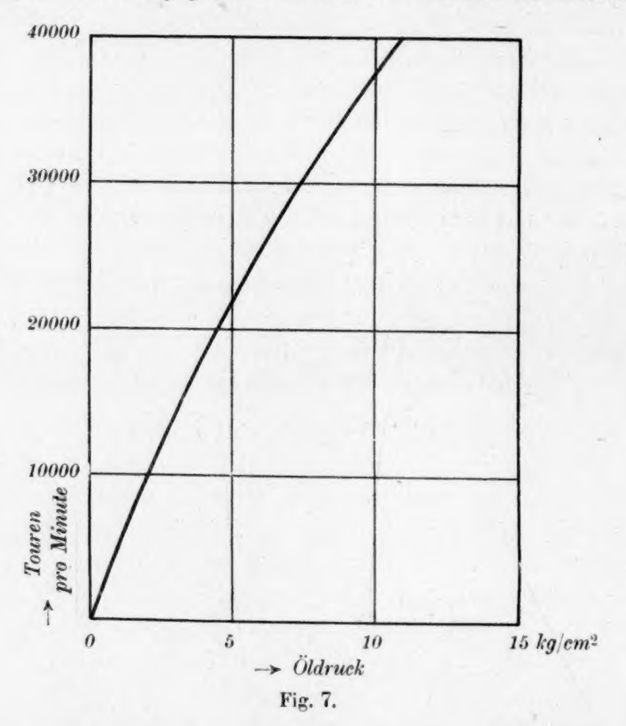


Fig. 7.

gestiegen ist, wird die Vakuumpumpe in Gang gesetzt und gleichzeitig auch die Pumpe in dem unteren Ölbehälter angelassen. In etwa 5 Minuten ist ein Luftvakuum von 0·5 mm *Hg* erreicht. Wasserstoff wird nun durch das Einflussrohr nahe an der Peripherie des Rotors eingelassen und so reguliert, dass unter fortgesetztem Pumpen ein Druck von etwa 15 mm sich einstellt. Die Zentrifuge verbraucht unter diesen Umständen etwa $^1/_4$ cbm Wasserstoff pro Stunde. Durch Ausschalten von Widerstand steigert man dann den Öldruck langsam, bis die gewünschte Geschwindigkeit der Zentrifuge erreicht ist. Die Touren-

zahl 40000 kann man nach etwa 10 Minuten erhalten. Gleichzeitig mit der Steigerung der Tourenzahl wird das Kühlwasser für den Ölkühler angelassen und so einreguliert, dass das Öl beim Eintritt in die Turbinen eine Temperatur von etwa 25° C hat. Fig. 7 gibt die Beziehung zwischen Öldruck und Tourenzahl bei dieser Temperatur wieder.

Während des Zentrifugierens werden in geeigneten Zeitintervallen — z. B. alle 30 Minuten — photographische Aufnahmen gemacht. Bei einer Tourenzahl von 20000 wird das Zentrifugieren etwa 12 Stunden, bei einer Tourenzahl von 40000 etwa 3 Stunden fortgesetzt, wenn der untersuchte Eiweisskörper ein Molekulargewicht von der Grössenordnung

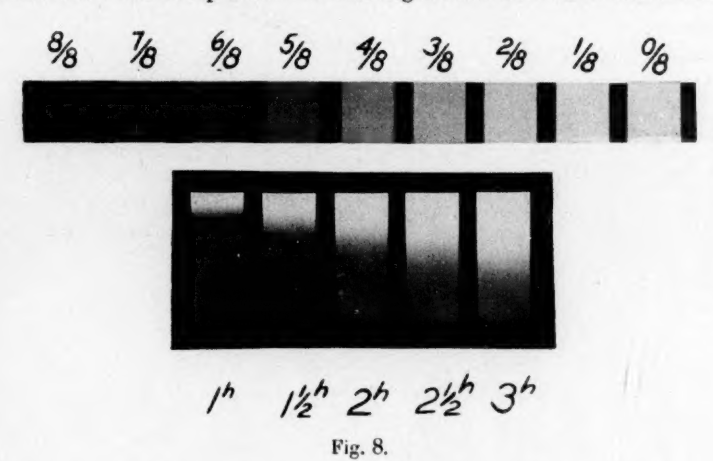


Fig. 8.

67000 hat und die Schichthöhe der Lösung etwa 15 mm ist. Nach Beendigung der Zentrifugierung wird auf dieselbe photographische Platte, welche die Aufnahmen der Lösung während der Zentrifugierung trägt, eine passende Reihe von verschiedenen Konzentrationen derselben Lösung einphotographiert. Die Konzentrationsreihe $^8/_8$, $^7/_8$, $^6/_8$, $^5/_8$, $^4/_8$, $^3/_8$, $^2/_8$, $^1/_8$, $^0/_8$ hat sich als geignet erwiesen, wo mit $^8/_8$ die Anfangskonzentration der Lösung gemeint wird. Das weitere Behandeln und mikrophotometrische Registrieren geschied, wie früher betreffs der Messung des Sedimentationsgleichgewichts beschrieben wurde.

In Fig. 8 ist eine Reihe von Aufnahmen einer 0·9 % igen Hämoglobinlösung in Zeitintervallen von 30 Minuten bei einer mittleren Zentrifugalkraft von $9{\cdot}2 \cdot 10^7$ sowie die zugehörige Konzentrationsskala wiedergegeben.

Beispiel einer Molekulargewichtsbestimmung durch Messung der Sedimentationsgeschwindigkeit.

Kohlenoxydhämoglobin.

Die Lösung enthielt 0·96 g pro 100 cm³ vor der Zentrifugierung; $V = 0{\cdot}755$ (bei 30°); $T = 303$; Höhe der Schicht = 1·55 cm; Schichtdicke 0·20 cm; Lichtquelle = Argentalampe; kein Lichtfilter; Öffnungsverhältnis des Objektivs = $F : 12{\cdot}5$; Platten = Hauff Ultrarapid[1]; Expositionszeit 25 Sekunden; Entwicklung = Imperial-Eklipse-Entwickler Entwicklungszeit = 2 Minuten.

Zeitintervall in Stunden	Δx pro ½ Stunde	x_{med} in cm	Tourenzahl	$x\omega^2$	s in cm/sec.
½—1	0·074	4·525	39300	$7{\cdot}66 \cdot 10^7$	$5{\cdot}36 \cdot 10^{-13}$
1—1½	0·078	4·601	39400	$7{\cdot}96 \cdot 10^7$	$5{\cdot}44 \cdot 10^{-13}$
1½—2	0·078	4·679	39300	$7{\cdot}93 \cdot 10^7$	$5{\cdot}47 \cdot 10^{-13}$
2—2½	0·077	4·757	39300	$8{\cdot}02 \cdot 10^7$	$5{\cdot}34 \cdot 10^{-13}$
2½—3	0·080	4·840	39200	$8{\cdot}16 \cdot 10^7$	$5{\cdot}44 \cdot 10^{-13}$
				Mittel:	$5{\cdot}41 \cdot 10^{-13}$

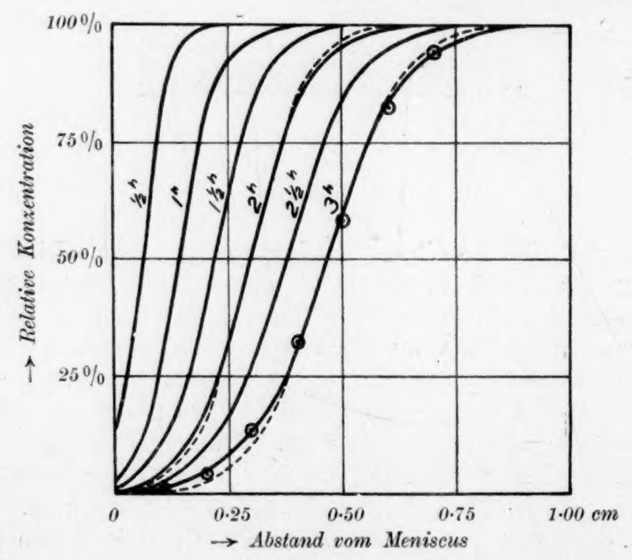


Fig. 9.

[1]) Unter diesen Umständen (kein Lichtfilter, violettempfindliche Platten) dient für die Messung der Lichtabsorption das Hämoglobinabsorptionsband 410 $\mu\mu$.

Aus der Konzentrationsverteilung nach 1, 1½, 2, 2½, 3 Stunden berechnet sich eine mittlere Diffusionskonstante von 0·070 bei 30°. Mit Hilfe von Formel (2) findet man aus den obigen Daten ein mittleres Molekulargewicht von 68340 in guter Übereinstimmung mit dem aus der Messung des Sedimentationsgleichgewichts gefundenen Wert 67870 (siehe vorige Mitteilung).

In Fig. 9 ist die Konzentrationsverteilung nach ½, 1, 1½, 2, 2½, 3 Stunden wiedergegeben. Die Kurven sind für die allgemeine Verarmung der Lösung infolge der Steigerung der Beschleunigung nach

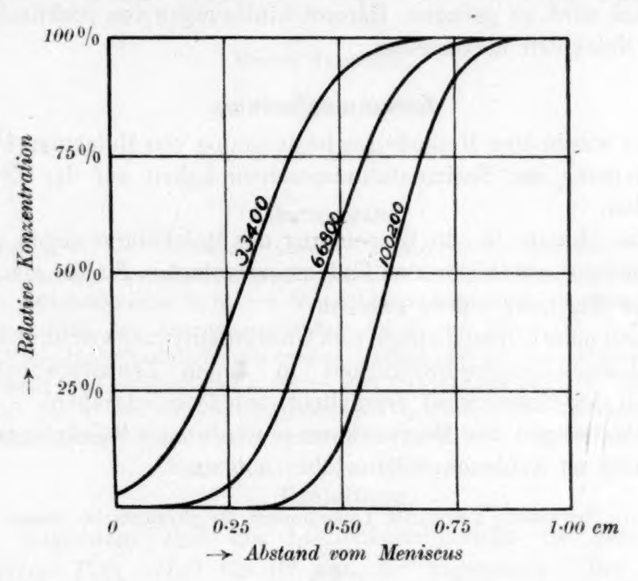


Fig. 10.

aussen hin und infolge der Sektorform der Zelle mittels Formel (3) korrigiert worden. Für die Zeitpunkte 2 und 3 Stunden sind ferner die theoretisch zu erwartende Konzentrationsverteilungen als punktierte Kurven eingezeichnet. Die Abweichung von der experimentell beobachteten Verteilung ist nicht gross, jedoch vermutlich ausserhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler. Mit Hilfe der in Fig. 10 wiedergegebenen Kurven, welche die theoretisch zu erwartende Konzentrationsverteilung nach 3 Stunden Zentrifugierung unter den fraglichen Versuchsbedingungen für Moleküle vom Gewichte 33400, 66800 = 2·33400, 100200 = 3·33400 veranschaulicht, kann aus dieser Abweichung unter der Annahme, dass das Minimumgewicht 33400 ist (nach E. Cohn,

siehe S. 54), der Prozentgehalt dieser verschiedenen Molekülarten in der Lösung unter Benutzung der Formel (6) berechnet werden. Als Resultat der Rechnung ergibt sich etwa 10 % Moleküle vom Gewicht 33400, 80 % vom Gewicht 66800 und 10 % vom Gewicht 100200. Die für eine derartige Mischung nach 3 Stunden Zentrifugierung zu erwartende Konzentrationsverteilung ist durch Kreise in Fig. 9 angedeutet. Die Untersuchung einer anderen Lösung ergab eine noch steilere Verteilungskurve: In diesem Falle wurden rund 90 % von der Molekülart 66800 gefunden. Das Hämoglobin ist also in hohem Grade homogen. Vermutlich wird es gelingen, Hämoglobinlösungen von praktisch gleichgrossen Molekülen herzustellen.

Zusammenfassung.

1. Es wurde eine Methode zur Bestimmung von Molekulargewichten durch Messung der Sedimentationsgeschwindigkeit auf der Zentrifuge beschrieben.

2. Die Theorie für die Berechnung des Molekulargewichts aus den Versuchsdaten sowohl für den Fall eines einfachen Stoffes als für den Fall einer Mischung wurde gegeben.

3. Eine neue Ultrazentrifuge vom Ölturbinentypus, welche Messungen der Sedimentationsgeschwindigkeit in einem Zentrifugalfelde von 90000 mal der Schwerkraft ermöglicht, wurde beschrieben.

4. Als Beispiel des Messverfahrens wurde eine Molekulargewichtsbestimmung an Kohlenoxydhämoglobin mitgeteilt.

Upsala (Schweden), Universität, Laboratorium für physikalische Chemie.

Das quaternäre System $K_2O—NH_3—P_2O_5—H_2O$ bei 0° und 25°.

Die Entmischungserscheinungen von 0° bis 70°.

Von

Ernst Jänecke.

(Mit 13 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 28. 3. 27.)

Inhaltsangabe.

1. Einleitung.

In folgendem sind die Löslichkeitsversuche in dem System $KO_2—NH_3—P_2O_5—H_2O$ für 0° und 25° angegeben. Der Teil des Systems, der zu den Gemischen $K_3PO_4—(NH_4)_3PO_4—H_3PO_4$ gehört, zeigt an sich nichts besonders Merkwürdiges. Überraschend war aber die Feststellung, dass in dem alkalireichen Teile des Systems, zwischen K_3PO_4 und Ammoniaklösungen, bis jetzt nicht bekannte Entmischungserscheinungen, unter Bildung zweier im Gleichgewicht befindlicher Flüssigkeiten auftreten[1]. Die Arbeit wurde im Forschungslaboratorium Oppun der J. G. Farbenindustrie (früher Badische Anilin- und Sodafabrik) ausgeführt. Auf Wiedergabe des grössten Teiles der Zahlenwerte musste aus Raummangel verzichtet werden.

---

[1] Es wurde festgestellt, dass auch $K_2CO_3—NH_3—H_2O$, $K_3VO_4—NH_3—H_2O$ und $RbCO_3—NH_3—H_2O$ ganz ähnliche Entmischungserscheinungen zeigen. Das erste System wurde ebenfalls vollständig untersucht.

2. Ternäre Systeme.

Die in dem quaternären System enthaltenen ternären Systeme wurden einzeln untersucht, wobei frühere Untersuchungen über Kali- und Ammonphosphate für sich benutzt und ergänzt wurden[1].

Um das quaternäre System vollständig zu umfassen, musste es auf die unabhängigen Bestandteile $K_2O—NH_3—P_2O_3—H_2O$ zurückgeführt werden. Vom Wasser abgesehen handelt es sich also um das ternäre System $K_2O—NH_3—P_2O_5$, das sich durch ein Dreieck (Fig. 1) darstellen lässt. Ein Teil des Systems lässt sich durch $K_3PO_4—(NH_4)_3PO_4—H_3PO_4—H_2O$ ausdrücken. Weiter unten wird hierauf ein-

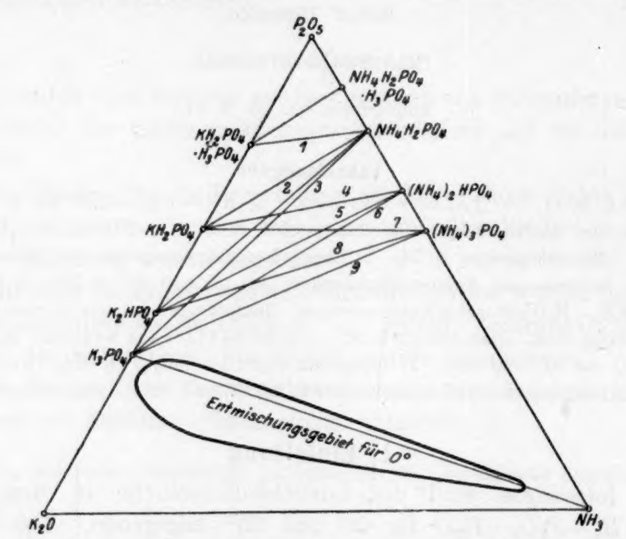


Fig. 1. Lage der Salse in bezug auf das Dreieck $K_2O—NH_3—P_2O_5$.

gegangen werden. Um die Löslichkeit, also das Wasser, mit anzugeben, ist es am anschaulichsten, den Wassergehalt als Ordinate einzuführen, wodurch das Löslichkeitsbild ein räumliches wird. Die ternären Systeme bei solchen Systemen, an denen Wasser beteiligt ist, sind alsdann senkrechte Schnitte der räumlichen Darstellung. Die Ammonsalze und Kalisalze, die in dem System vorkommen, auch die ohne Kristallwasser, liegen alsdann, da sie nicht additiv aus NH_3 bzw. K_2O und P_2O_5 ohne Wasser herstellbar sind, bei bezug auf die Phase

---

[1]) Buchanan und Wenner, Journ. of Ind. and Eng. Chem. **12**, 448 (1920); Parravano und Mieli, Gazetta Chimica Italiana **36**, II, 544 (1906); D'Ans und Schreiner, Zeitschr. f. physik. Chemie **75**, 102 (1911).

K_2O, NH_3, P_2O_5 im Raume und nicht auf der Grundfläche des Dreiecks $K_2O-NH_3-P_2O_5$. Die Angaben aller Untersuchungen beziehen sich auf Gewichtsprozente:

$K_2O + NH_3 + P_2O_5 = 100$ g oder $K_3PO_4 + (NH_4)_3PO_4 + H_3PO_4 = 100$ g, der Wassergehalt ausgedrückt in Gramm Wasser auf 100 g hiervon. Eine Umrechnung auf Molprozente würde das Bild, insbesondere in bezug auf Wasser- und Ammoniakgehalt wesentlich verändern. Am interessantesten ist wegen seiner Entmischungserscheinungen das ausführlich untersuchte ternäre System $K_3PO_4-NH_3-H_2O$.

a) $K_2O-P_2O_5-H_2O$ bei 0° und 25°.

Die Fig. 2 und Tabelle 1 enthält die Löslichkeitswerte aller Gemische von K_2O bis P_2O_5 in Wasser bei 0° und 25°.

Tabelle 1. Löslichkeit von den Gemischen K_2O mit P_2O_5 in H_2O bei 0° und 25°.

% K_2O ($K_2O + P_2O_5 = 100$)	g H_2O auf 100 g ($K_2O + P_2O_5$) bei 0°	g H_2O auf 100 g ($K_2O + P_2O_5$) bei 25°
2·4	73·5	47·8
10·0	44·0	44·0
13·1	131·0	92·0
19·5	80·0	58·0
24·7	172·0	121·0
25·0	63·0	59·0
30·0	260·0	185·0
33·0	280·0	249·0
39·8	460·0	435·0
48·3	363·0	292·0
50·5	219·0	159·0
52·4	92·0	88·0
56·0	97·1	76·0
58·5	82·0	82·0
61·0	104·0	80·2
63·9	147·0	101·5
66·5	152·0	117·5
68·5	153·0	119·0
70·8	160·0	118·0
73·5	153·0	127·0
76·3	153·0	119·0
79·5	171·0	131·0
82·2	173·0	130·0
86·5	156·0	102·0
90·5	146·0	98·0
96·0	107·0	97·0

Die Zahlenwerte der stark alkalischen Lösungen sind zum Teil in nicht besonders guter Übereinstimmung, doch kann man eine graphi-

sche Darstellung der Löslichkeit geben, welche sich den wirklichen Verhältnissen jedenfalls ziemlich genau einfügt, wie es in Fig. 2 geschehen ist.

Die Figur zeigt, dass die bisher nicht bekannte Verbindung $K_3PO_4 . 8\,H_2O$ auch in stark alkalischen Lösungen noch Bodenkörper ist. Die Untersuchungen wurden teilweise gemacht durch Vermischen des käuflichen festen, wasserfreien Salzes K_3PO_4 mit KOH und Wasser,

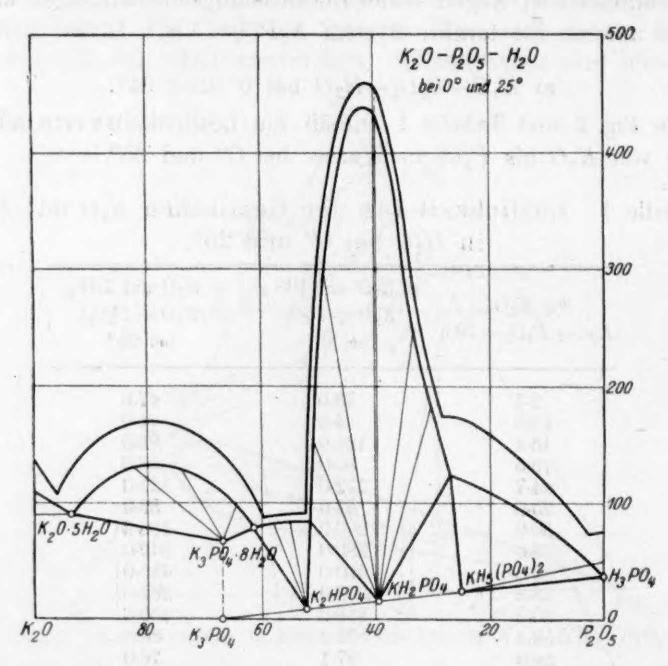


Fig. 2. Löslichkeitsbild bei 0° und 25°. Gramm H_2O auf 100 g $(K_2O + P_2O_5)$.

zum Teil wurde aber das reine Salz $K_3PO_4 . 8\,H_2O$ benutzt, das sich sehr leicht durch Einleiten von NH_3 in die Lösungen von K_3PO_4 herstellen lässt. Die obere Kurve der Fig. 1 bezieht sich auf die Temperatur von 0°, die untere auf 25°. Der rechte Teil der Figur entspricht den Werten der Untersuchungen von Parravano und Mieli, wenn diese auf die gewählte Darstellungsform umgerechnet werden. Von den verschiedenen Salzen liegt nur K_3PO_4 auf der Grundlinie $K_2O—P_2O_5$. Als Bodenkörper kommt es aber bei diesen Temperaturen nicht vor, sondern das Hydrat $K_3PO_4 . 8\,H_2O$.

Die Löslichkeit von $K_3PO_4 . 8\,H_2O$ in Wasser bei verschiedenen Temperaturen.

Beim Auflösen von käuflichem K_3PO_4 in Wasser erhält man Lösungen von Sirupkonsistenz. Es ist unmöglich, die Löslichkeit dadurch zu bestimmen, dass einer Lösung so viel festes Salz hinzugesetzt wird, bis dieses als Bodenkörper erscheint. Da ein Absaugen des Bodenkörpers auf sehr grosse Schwierigkeiten stösst, wurde folgendermassen verfahren: zunächst wurde das Salz $K_3PO_4 . 8\,H_2O$ rein dargestellt, indem in eine Lösung des käuflichen Salzes NH_3 eingeleitet wurde. Das ausfallende, schön kristallisierende Salz liess sich sehr gut an der Luft trocknen, und seine Zusammensetzung entsprach dann vollkommen der Formel $K_3PO_4 . 8\,H_2O$, wie nachstehende Analyse zeigt:

	Gefunden in Prozent	Berechnet in Prozent
H_2O	40·00	40·58
P_2O_5	19·10	19·95
K_2O	40·14	39·47
	99·24	100·00

Das im ursprünglichen Merckschen etwa 85%igen K_3PO_4 in starkem Überschuss enthaltene KOH ist bis auf einen kleinen Rest verschwunden. Die in der Analyse fehlenden 0·75% bestehen aus okkludiertem NH_3. Im speziellen Falle ergab sich z. B. bei der Herstellung dieses Salzes folgendes: wurden 300 g K_3PO_4 (pur. Merck) mit 180 cm³ Wasser zur Lösung gebracht und während 2 bis 3 Stunden NH_3 in mässigem Strome durchgeleitet, so fiel das Hydrat in reichen Mengen aus (325 g) und liess sich leicht abnutschen. Getrocknet zeigt das Salz einen scharfen Schmelzpunkt von 45°. Eine Abkühlungskurve des Hydrats zeigt, dass nach einer Unterkühlung von etwa 1° für mehrere Minuten die Temperatur 45·1° gehalten wird. Das hierfür benutzte Salz war rein. Um die Löslichkeit zu finden, wurde das reine Salz mit bestimmten Mengen Wasser versetzt, alsdann durch vorsichtiges Erwärmen vollständig verflüssigt und eine Abkühlungskurve aufgenommen. Die Tabelle 2 gibt die gefundenen Resultate an. Die vorhandenen Wassermengen sind einmal ausgedrückt in Prozent des Gesamtgemisches, das zweite Mal als Gramm Wasser auf 100 g K_3PO_4. Werden die gefundenen Temperaturen im Verhältnis zum Wassergehalt aufgetragen, so ergeben sich zwei Kurven je nach der Darstellungsart der Löslichkeit, wie es die Fig. 3 zeigt. Es sind dieses

also die Löslichkeitskurven des Salzes $K_3PO_4 . 8\,H_2O$, deren Beobachtung auf andere Weise gewiss sehr schwierig sein dürfte.

Tabelle 2. Löslichkeit von $K_3PO_4 . 8\,H_2O$.

Nr.	H_2O in Gewichtsprozent	g H_2O auf 100 g K_3PO_4	Temperatur in Grad
1	40·3	68	45·1
2	43·0	75	43·2
3	51·0	104	23·3
4	55·8	125	7·5

Mikroskopisches. Von den Kaliumphosphaten ist die Verbindung KH_2PO_4 besonders leicht in grossen Kristallen zu erhalten. Nach Groth[1]) kristallisiert sie tetragonal skalenoëdrisch. Die Kristalle sind meistens rechteckig mit abgeschnittenen Ecken, sie löschen geradeaus und sind stark doppelbrechend. Die Verbindung K_2HPO_4 ist nur schwer kristallisiert zu erhalten, man sieht im Polarisationsmikroskop kleine, schwach doppelbrechende Nadeln. Das Salz $K_3PO_4 . 8\,H_2O$ zeigt sehr flache, rechteckige, meist vorn zugespitzte Blättchen von schwacher Doppelbrechung. Unter dem Polarisationsmikroskop zeigen kleine Kristalle vielfach nur das Grau erster Ordnung, bei dickeren Kristallen erscheinen die Farben erster Ordnung.

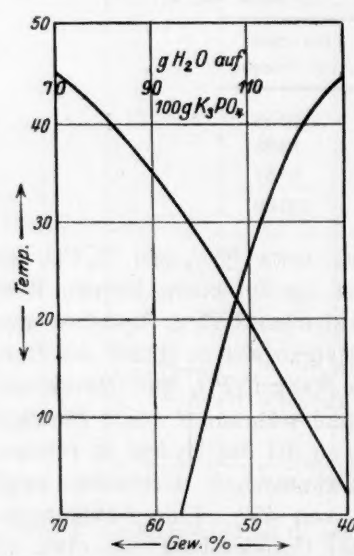


Fig. 3. Doppelte Darstellung der Löslichkeit von $K_3PO_4 . 8\,H_2O$ von 0° bis zum Schmelzpunkt.

b) Das ternäre System $NH_3-P_2O_5-H_2O$.

Die Löslichkeit der in dem System vorkommenden Salze $NH_4H_2PO_4$ und $NH_4H_2PO_4$ wurde von Buchanan und Wenner[2]) bestimmt. Die von ihnen gefundenen Werte wurden bestätigt. In der hier benutzten Darstellungsart der Löslichkeit: Gramm Wasser auf 100 g Salz, ergaben sich die Werte folgender Tabellen 3 und 4.

[1]) Kristallographie II, S. 745.

[2]) Journ. of Ind. and Eng. Chem. **12**, 448 (1920).

Tabelle 3.

Temperatur	g H_2O auf 100 g Salz
4·8	395
18·3	280
30·0	215·5
40·0	174·0
50·0	144·7
69·0	100·3
90·0	69·8
102·0	55·2
110·5	46·5

Löslichkeit von $NH_4H_2PO_4$.

Tabelle 4.

Temperatur	g H_2O auf 100 g Salz
10	159·0
20	145·0
30	133·0
40	122·2
50	112·0
60	102·8
70	94·3

Löslichkeit von $(NH_4)_2HPO_4$.

Die Löslichkeit des ternären Salzes $(NH_4)_3PO_4$ für sich ist wegen des Verlustes von NH_3 nicht ohne weiteres zu bestimmen.

Neu bestimmt wurde die Löslichkeit der Gemische von $NH_3-P_2O_5$ in Wasser. Die gefundenen Zahlenwerte sind in den Tabelle 5 und 6 wiedergegeben.

Tabelle 5.

P_2O_5 in Prozent	NH_3 in Prozent	g H_2O auf 100 g $(NH_3 + P_2O_5)$ bei 0°
76·0	24·0	326
34·5	65·0	2110
32·0	68·0	2075
58·0	42·0	1440
19·9	86·1	1480
25·0	75·0	1870
7·8	92·2	1090
44·3	55·7	1990
66·0	34·0	659
69·0	31·0	257
74·0	26·0	210
80·8	19·2	486
75·5	24·5	315
94·0	6·0	65·8

Tabelle 6.

P_2O_5 in Prozent	NH_3 in Prozent	g H_2O auf 100 g $(NH_3 + P_2O_5)$ bei 25°
4·7	95·3	563
14·2	85·8	881
39·3	60·7	1090
58·5	41·5	705
67·5	32·5	222
72·8	27·2	127
77·5	22·5	92·2
79·9	20·1	333
87·38	12·62	232
91·40	8·60	63·7

Löslichkeit von Gemischen $NH_3-P_2O_5$ in Wasser bei 0° und 25°.

Die Zahlenwerte lassen sich ergänzen bei Benutzung der Werte von Parravano und Mieli[1]. Diese bestimmten die Löslichkeit des ganz sauren Salzes $NH_4H_5(PO_4)_2$ in Wasser und reiner Phosphorsäure. Aus diesen Zahlenwerten lassen sich unter Benutzung der Löslichkeit von Phosphorsäure[2] in Wasser schätzungsweise auch die Zahlenwerte

[1] Gazetta Chimica italiana **38**, II, 544 (1908).

[2] Ross und Jones, Journ. Amer. Chem. Soc. **47**, 2168 (1925).

für die Löslichkeit der Gemische von $NH_4H_5(PO_4)_2$ mit H_3PO_4 ableiten. Diese sind:

Tabelle 7.

NH_3 in Prozent	P_2O_5 in Prozent	g H_2O bei 0°
0	100·0	73·0
3·2	96·8	79·0
5·9	94·1	126·6
10·0	90·0	185·0

Tabelle 8.

NH_3 in Prozent	P_2O_5 in Prozent	g H_2O bei 25°
4·2	95·8	32·7
4·9	95·1	58·1
7·1	92·9	97·5
10·8	89·2	140·0

Unter Benutzung dieser Zahlenwerte ergibt sich für 0° und 25° das Löslichkeitsbild der Fig. 4, wobei der Massstab für den Wasser-

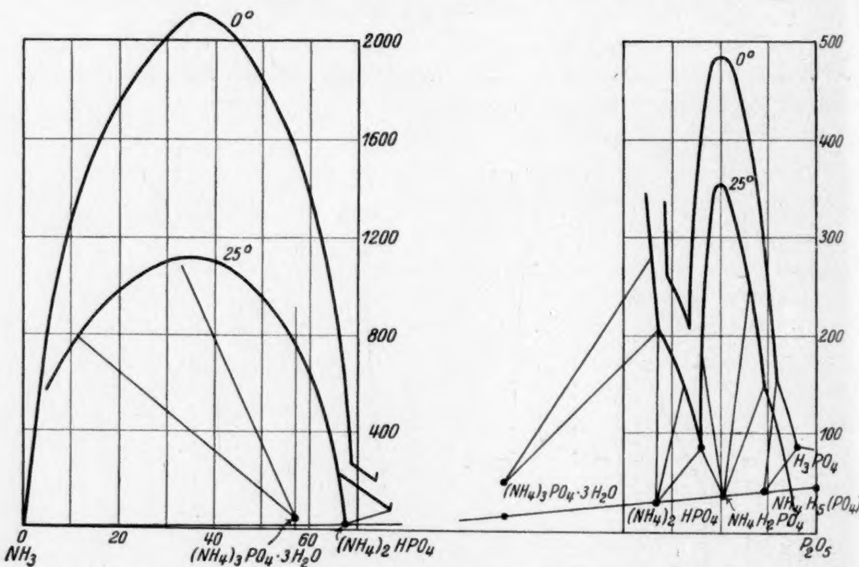


Fig. 4. Löslichkeitsbild bei 0° und 25°. Gramm H_2O auf 100 g $(NH_3 + P_2O_5)$. Doppelter Massstab der Grundlinie.

gehalt im rechten Teil vergrössert wurde. Die Löslichkeit, die also in diesem Falle ausdrücklich auf das Mischungsverhältnis $NH_3—P_2O_5$ bezogen ist, zeigt zwei Kurvenzüge. Jedem der vier vorkommenden Salze entspricht eine gleichmässig verlaufende Kurve. Am leichtesten löslich ist nach dem ganz sauren Salz $NH_4H_5PO_4$ das Salz $(NH_4)_2HPO_4$: der Wassergehalt ist verhältnismässig gering. Schwerer löslich ist $NH_4H_2PO_4$, besonders schwer löslich ist aber das am stärksten ammoniakhaltige

Salz $(NH_4)_3PO_4$. Die Löslichkeit wird auf Zusatz von NH_3 noch geringer. Dass das Maximum des Wassergehaltes nicht unmittelbar oberhalb des Salzes in der Figur liegt, ist an sich nichts sonderbares. $(NH_4)_3PO_4$ ist mit NH_3 fasst quantitativ aus seinen Lösungen fällbar.

Mikroskopisches. Bei der Untersuchung der Löslichkeit war die mikroskopische Untersuchung der vorhandenen Bodenkörper von grosser Wichtigkeit. Die Verbindung $(NH_4)_3PO_4 . 3\,H_2O$ erhält man häufig in nadelförmigen strahligen Kristallen. In dieser Form fällt es auch aus, wenn zu einer Lösung von Ammonphosphat Ammoniak hinzugesetzt wird. Bei langsamer Kristallisation, auch in einem grossen Teile des quaternären Systems, erhält man es in tafelförmiger Ausbildung.

Besonders leicht ist im Mikroskop zu erkennen die Verbindung $(NH_4)_2HPO_4$; sie bildet flache, meist sehr regelmässig gebildete Rhomben, die zwischen gekreuztem Nicol die bunten Farben der schwach brechenden Kristalle zeigen. Nach Groth[1]) kristallisiert es monolin prismatisch. Die Auslöschung ist symmetrisch. Manchmal treten parallel der Auslöschungsrichtung Flächen auf.

Die Verbindung $NH_4H_2PO_4$ ist stark doppelbrechend, sie bildet gerade auslöschende, meist ziemlich flache, rechteckige Kristalle, deren Kanten vielfach abgeschnitten sind. Unter dem Polarisationsmikroskop zeigen sich häufig bunte Ränder als Zeichen der starken Doppelbrechung. Nach Groth sind sie tetragonal skalenoëdrisch[2]).

c) Einige Löslichkeitsangaben von Gemischen der verschiedenen Kalium- und Ammonphosphate bei 0° und 25°.

Die Löslichkeitsbestimmungen in dem ganzen System wurden synthetisch gemacht. Bekannte Mengen der Gemische verschiedener Salze wurden mit wachsenden Mengen Wassers versetzt, und im Thermostaten über Kopf, mehrere Stunden geschüttelt. Der endgültige Wasserzusatz wurde so gross gewählt, dass gerade noch eine kleine Menge Bodenkörper vorhanden war. Die Löslichkeit liess sich so ohne Analyse, nur durch Feststellung der angewandten reinen Salze und des Wassers bestimmen. Die geringe Menge Bodenkörper wurde mit Hilfe des Polarisationsmikroskops identifiziert. Damit waren alle Daten für Löslichkeit und Bodenkörper bekannt. Untersucht wurden in dieser Weise die neun binären Gemische, die sich aus den drei Kalisalzen (ohne das ganz saure Salz) und den drei Ammonsalzen (mit gleicher Ausnahme des ganz sauren Salzes) mit Wasser ergeben.

---

1) Kristallographie II, S. 790.
2) Mineralogie II, S. 796.

Als Beispiel soll von den Untersuchungen nur das komplizierteste erwähnt werden. Es ist dieses das Gemisch von K_3PO_4 mit $NH_4H_2PO_4$ und Wasser. Die Resultate sind in der Fig. 5 wiedergegeben. K_3PO_4-Lösungen und $NH_4H_2PO_4$-Lösungen geben bei 0° isotherm verdampft nacheinander als Bodenkörper: $K_3PO_4.8\,H_2O$; K_2HPO_4; $(NH_4)_3PO_4\,3\,H_2O$; $(NH_4)_2HPO_4$; KH_2PO_4 und endlich $NH_4H_2PO_4$. Bei 25° treten auf $K_3PO_4\,.\,8\,H_2O$; K_2HPO_4; $(NH_4)_2HPO_4$ und $NH_4H_2PO_4$. Es ist zu beachten, dass die Feststellung dieser merkwürdigen Reihenfolge mit Hilfe des Polarisationsmikroskops und der angegebenen syn-

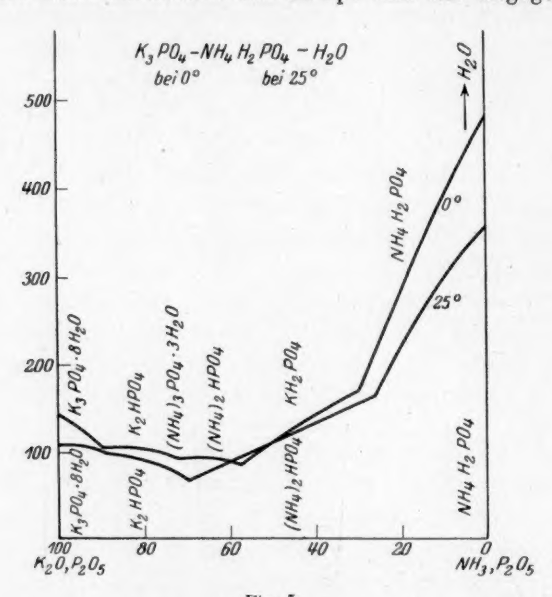


Fig. 5.

Löslichkeit und Bodenkörper bei 0° und 25°. Gramm H_2O auf 100 g ($K_3PO_4 + NH_4H_2PO_4$).

thetischen Methode der Löslichkeitsbestimmung keineswegs schwierig ist. Dieses Diagramm und die übrigen einfacheren sind alsdann verwertet zur Herstellung einer vollständigen Übersicht aller Gemische. Auf Wiedergabe der verschiedenen Figuren und vielen Zahlenangaben muss hier verzichtet werden.

d) Das System K_3PO_4—NH_3—H_2O. Die Entmischung bei verschiedenen Temperaturen und die Dampfdrucke der Systeme mit zwei Flüssigkeiten und Bodenkörpern.

Von besonderer Wichtigkeit für die Gesamtuntersuchung ist es, festzustellen, wie das Verhalten der Gemische K_3PO_4—NH_3—H_2O bei

verschiedenen Temperaturen ist. Wie schon erwähnt, bildet sich in diesem System eigentümlicherweise ein Gleichgewicht zweier Flüssigkeiten heraus. Die Untersuchung wurde auf verschiedene Art gemacht. Für 0° wurde eine vollständige Isotherme aufgenommen derart, dass bestimmte Gemische aus K_3PO_4 und NH_3 so lange mit Wasser versetzt wurden, bis die zunächst auftretenden zwei Flüssigkeiten verschwanden. Die alsdann erhaltenen Lösungen wurden analysiert, wodurch die Punkte der Entmischungskurve festgelegt wurden. Bei diesen Versuchen zeigte sich ein Unterschied im Verhalten der ammoniakreicheren und -ärmeren Gemische beim Zusatz des Wassers. Alle Gemische bestanden vor dem Zusatz von Wasser aus zwei Flüssigkeiten. Bei dessen Zusatz vermehrte sich eine der Flüssigkeiten auf Kosten der anderen, und zwar war dieses bei den ammoniakarmen Gemischen 1 bis 4 die untere Schicht und bei den ammoniakreichen 5 bis 12 die obere. Die Tabelle 9 gibt die beobachteten Werte wieder;

Tabelle 9. Entmischung von $K_3PO_4-NH_3-H_2O$.

Temperatur in Grad	H_2O für $K_3PO_4 + NH_3 = 100$	NH_3 in Prozent
1	238	13·2
2	258	15·9
3	257	20·9
4	276	27·6
5	294	36·6
6	307	41·6
7	320	47
8	329	53·9
9	349	74·2
11	285	90·6
12	235	91·6

sie sind in Fig. 6 im oberen Teile niedergelegt. Zu jedem Gemisch auf der Entmischungskurve gehört ein anderes, das sich ebenfalls auf der Kurve befindet, mit dem es bei 0° im Gleichgewicht ist. Mit Hilfe der gefundenen Zahlenwerte erhält man einen Kurvenzug *BCD*, wobei die Gemische 1 bis 4 auf *BC*, 5 bis 12 auf *CD* liegen. Nur das Gemisch *C* befindet sich mit einer Flüssigkeit gleicher Zusammensetzung, wenn man so sagen darf, im Gleichgewicht. Es ist ein kritisches Gemisch, denn kritische Gemische sind bekanntlich solche, bei welchen bei einem heterogenen Gleichgewicht zwei Phasen identisch werden. Hier sind es zwei Flüssigkeiten. Das Verhalten der Gemische beim Zusatz von Wasser lässt sich aus der Figur leicht ablesen. Es sei das Verhältnis von Ammoniak-Phosphorsäure, von welchem man bei einem bestimmten Versuche

ausgegangen ist, durch eine Senkrechte *cde* ausgedrückt, so besteht bei dem geringen Wassergehalt von *c* dieses Gemisch aus einer schweren Flüssigkeit *a* und einer leichten *f*. Auf Zusatz von Wasser wird das Gemisch *c* beispielsweise zu dem Gemisch *d* und besteht alsdann aus der schweren Flüssigkeit *b* und der leichten *g*. Die Menge der schweren Flüssigkeit hat sich vergrössert und die der leichteren verringert, wie sich aus der Figur ohne weiteres ablesen lässt. Bei noch weiterem Wasserzusatz verändern sich die Mengen der oberen und unteren Flüssigkeiten im obigen Sinne weiter, bis ein Gemisch erreicht wird, in welchem alsdann nur noch die untere schwere Flüssigkeit vorhanden ist. Die obere Flüssigkeit ist ihrer Zusammensetzung nach bis etwa *h* gekommen, so dass *c* und *h* zusammengehörige Flüssigkeiten darstellen.

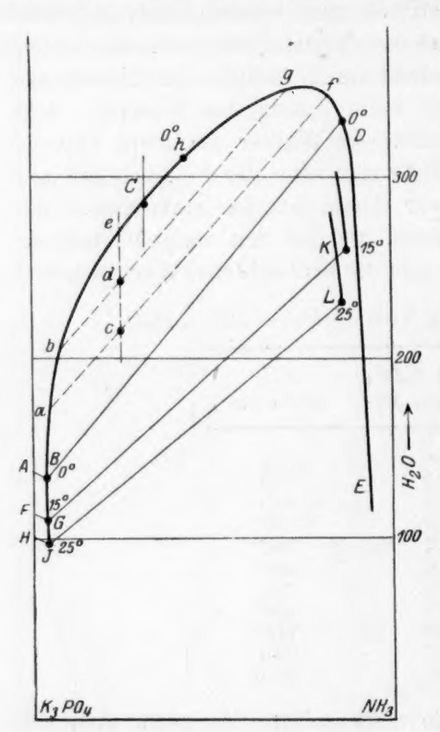


Fig. 6. Entmischungsdarstellung bei 0° (15° u. 25°). Gramm H_2O auf 100 g ($K_3PO_4 + NH_3$).

Bei Verringerung des Wassergehaltes erweitert sich die Entmischungskurve so lange, bis ein festes Salz ($K_3PO_4 \cdot 8H_2O$) hinzukommt. Die Zusammensetzung der beiden Flüssigkeiten, die mit diesem Salze im Gleichgewicht sein können, ist bei jeder Temperatur eine ganz bestimmte. Sie wurde deswegen besonders untersucht und zwar für die Temperaturen von 0°, 15° und 25°. Die Tabelle 10 gibt die Analysenwerte der beiden Flüssigkeiten an, die alsdann in die Fig. 6 eingetragen sind. Sie lassen sich sehr gut mit dem Löslichkeitsbild für 0° vereinigen. Für 0° ist in der Figur noch die Kurve *DE* gezeichnet, welche die Zusammengehörigkeit einer Flüssigkeit mit festem $K_3PO_4 \cdot 8H_2O$ angibt, also die Löslichkeit dieses Salzes dort, wenn nicht mehr zwei Flüssigkeiten auftreten. Auf dieser Kurve wurden einige Punkte analytisch bestimmt. Die Punkte *BGJ*, welche die Zusammensetzung der unteren Schicht in der Figur darstellen, stimmen gut über-

Tabelle 10. **Zusammensetzung der beiden Lösungen, die im Gleichgewicht sind mit dem festen Salze $K_3PO_4 \cdot 8H_2O$.**

Temperatur in Grad		Analysenwerte der Lösungen				Umgerechnete Werte auf $K_3PO_4 + NH_3 = 100$	
		obere Schicht		untere Schicht		obere Schicht	untere Schicht
0	K_3PO_4	3·2		39·1		13·85	95·7
	NH_3	19·9	*D*	1·8	*B*	86·15	4·3
	H_2O	76·9		59·1		332·6	144·7
15	K_3PO_4	2·5		45·5		9·0	94·8
	NH_3	25·5	*K*	2·5	*G*	91·0	5·2
	H_2O	72·0		52·0		257·0	108·0
25	K_3PO_4	4·2		50·0		14·6	97·3
	NH_3	24·5	*L*	1·4	*J*	85·4	2·7
	H_2O	71·3		48·6		232·0	95·0

ein mit den Löslichkeitspunkten *A*, *F* und *H*, wie sie für das reine $K_3PO_4 \cdot 8H_2O$ bestimmt worden sind. Wegen des besonderen Interesses, das die Entmischung zeigt, wurde auch noch eine andere Methode für ihre Bestimmung bei den verschiedenen Temperaturen angewendet. In ein kleines, etwa 16 cm langes Rohr von etwa 2 cm Weite wurden abgemessene Mengen konzentrierter Kaliumphosphatlösung mit einer Lösung bekannten Gehaltes von Ammoniak und Wasser zusammengebracht; das Röhrchen wurde alsdann mit einem Gummistopfen fest

Tabelle 11. **Entmischungstemperaturen verschiedener wässeriger Gemische von K_3PO_4 und NH_3.**

Nr.	K_3PO_4 g	NH_3 g	H_2O	Entmischung verschwindet bei °C
1	93·55	6·45	183	0
2	89·5	10·5	198·5	0
3	84·3	15·7	217·5	0·3
4	78·5	21·5	238·2	6·9
5	66·5	33·2	238·1	46·05
6	56·3	43·5	264·4	45·75
7	42·8	56·1	296·2	39·6
8	25·0	75·0	333	14·2
11	93·6	6·4	148·2	37·7
12	91·0	9·0	145·5	57·2
13	85·0	15·0	163	70·2
14	78·5	21·5	182	69·4
15	71·1	28·9	200·5	52·4
16	60·5	39·5	221	44·6
17	50·8	49·2	244·6	35·95
18	29·2	70·8	311·5	13

verschlossen und in einem mit Glasscheiben versehenen Thermostaten über Kopf geschüttelt. Der Thermostat wurde alsdann langsam erwärmt und die Temperatur beobachtet, bei welcher die Entmischung verschwand. Es liess sich die Temperatur sehr genau beobachten. So lange noch zwei Flüssigkeiten vorhanden waren, war beim Schütteln eine deutliche Trübung vorhanden, auch dann, wenn die eine Flüssigkeit nur in sehr geringer Menge anwesend war. Die gefundenen Werte sind in der Tabelle 11 vermerkt. Aus ihnen ist alsdann Fig. 7 konstruiert, welche von 10° zu 10° die Entmischung angibt. Benutzt wurde hierbei die nach der vorher angegebenen Methode bei 0° gefundene Kurve, die sich sehr gut diesen Versuchen anpasst. Auf diese Weise liess sich auch die Entmischung bei noch höherer Temperatur als 25° feststellen, wegen des wachsenden Dampfdruckes aber nur in den nicht zu ammoniakreichen Gemischen.

Fig. 7. Entmischungsdarstellung (0°—70°): Gramm H_2O auf 100 g ($K_3PO_4 + NH_3$).

Dampfdrucke im monovarianten Vierphasensystem.

Das System aus den beiden Flüssigkeiten und festem $K_3PO_4 . 8\,H_2O$ sowie Dampf ist als Dreistoffsystem monovariant. Zu einer jeden Temperatur, bei der alle vier Phasen anwesend sind, gehört auch ein bestimmter Druck. Dieser Druck wurde festgestellt derart, dass unbestimmte Mengen von festem $K_3PO_4 . 8H_2O$ mit soviel konzentriertem NH_3 versetzt wurden, dass sich der Bodenkörper auch bei über 30° nicht vollständig löste. Das Gefäss, in welchem sich dieses Gemisch befand, wurde vollkommen evakuiert, wobei es in flüssiger Luft abgekühlt wurde und darauf in bekannter Weise der Dampfdruck bei verschiedenen Temperaturen bestimmt. In der Tabelle 12 sind die gefundenen Werte angegeben. Sie lassen sich, wie die Fig. 8 zeigt, zwanglos zu einer kontinuierlichen Kurve verbinden. In ihr ist die Ordinate der Druck, ausgedrückt in Millimeter Queck-

Tabelle 12. Dampfdrucke des monovarianten Gleichgewichtes: festes $K_3PO_4 \cdot 8H_2O$, zwei Flüssigkeiten, Dampf.

t °C	T $t + 273 \cdot 2$	P beobachtet mm Hg
0·0	273·2	137·5
30·0	303·2	987·2
21·3	294·5	541·8
14·8	288·0	347·9
7·5	280·7	218·2

silber, und die Temperatur die Abszisse. Die Figur zeigt, dass bei 27° der Druck bereits gleich dem einer Atmosphäre ist. Es liesse sich auch in bekannter Art unter Benutzung des reziproken Wertes der ab-

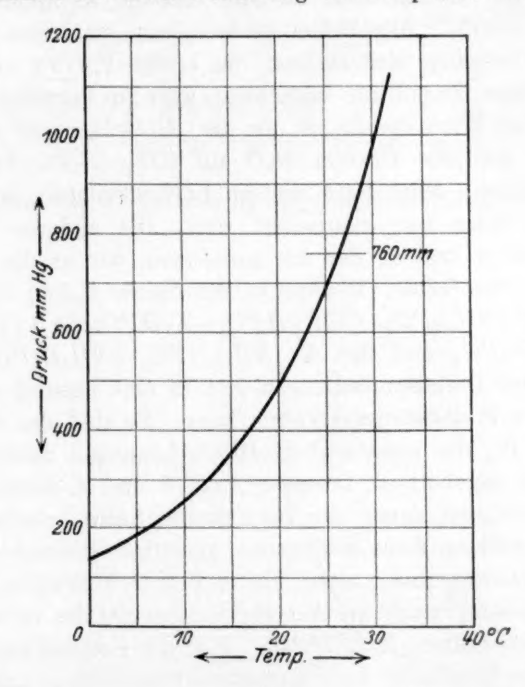


Fig. 8.

Dampfdrucke im Vierphasensystem: Dampf, zwei Flüssigkeiten, festes $K_3PO_4 . 8\,H_2O$.

soluten Temperatur und des Logarithmus des Druckes eine andere Darstellung der Beziehungen geben, die auch in diesem Falle eine fast gerade Linie wäre.

3. Das quaternäre System $K_2O-NH_3-P_2O_5-H_2O$.

Unter Benutzung der zahlreichen, hier nicht wiedergegebenen Zahlenwerte der Löslichkeitsbestimmung der Gemische aus Kali- und Ammonsalzen, wie sie in der Fig. 1 durch die Geraden 1 bis 9 bezeichnet sind, lässt sich für die beiden Temperaturen von 0° und 25° ein gutes Löslichkeitsbild in dem Viereck $KH_2PO_4-NH_4H_2PO_4-K_3PO_4-(NH_4)_3PO_4$ angeben. Unter Benutzung der Löslichkeit der reinen Kali- oder Ammonsalze, die auf den Dreieckskanten liegen, lässt sich das Löslichkeitsbild auch weiter führen bis zum Punkt P_2O_5. Dieses ist in den Fig. 11 und 12 geschehen. Beschränkt man sich überhaupt auf das Löslichkeitsbild der Gemische $K_3PO_4-(NH_4)_3PO_4-H_3PO_4-H_2O$, so ist eine Darstellung bezogen auf diese Verbindungen entschieden der vorzuziehen, die sich auf die Komponenten $K_2O-NH_3-P_2O_5$ bezieht. Alle Zahlenwerte müssen natürlich umgerechnet werden. Es ergeben sich alsdann die beiden Fig. 9[1]) und 10 für 0° und 25°. Diese zeigen die Löslichkeit aller in Betracht kommenden Salze an. Der Wassergehalt ist an die „Höhenkurven“ als Zahl angeschrieben, die jetzt Gramm H_2O auf 100 g $(K_3PO_4+(NH_4)_3PO_4+H_3PO_4)$ bedeutet. Jedes Salz hat ein Löslichkeitsfeld, wobei die der ganz sauren Salze nur interpoliert sind. Die anderen sechs Salze fügen sich zu je drei in der Art zusammen, wie es die Figuren anzeigen. Für das Gebiet 1. sind es die Salze $K_3PO_4-(NH_4)_3PO_4-K_3HPO_4$, für 2. $(NH_4)_3PO_4-(NH_4)_2HPO_4-K_2HPO_4$, für 3. $(NH_4)_2HPO_4-K_2HPO_4-KH_2PO_4$ und für 4. $(NH_4)_2HPO_4-NH_4H_2PO_4-KH_2PO_4$. Für jede dieser Dreisalzmischungen gibt es eine Lösung, die alle drei gleichzeitig als Bodenkörper erkalten kann. Es sind das die Lösungen I, II, III und IV, die kongruent gesättigte Lösungen darstellen, da sie innerhalb der zugehörigen Dreiecke 1, 2, 3 und 4 liegen. Von den Dreisalzpunkten, bei denen die ganz sauren Salze beteiligt sind, sind nach der Darstellung zwei inkongruent gesättigt. Besonders auffallend, weil leicht lösliche Salze meist kleine Felder aufweisen, ist in den Löslichkeitsbildern das grosse Ausscheidungsgebiet des verhältnismässig leicht löslichen Salzes $(NH_4)_2HPO_4$. Für die Feststellung dieses Gebietes war die Benutzung des Polarisationsmikroskopes von besonderer Bedeutung, da gerade dieses Salz hierbei gut erkannt werden kann. Die Figuren geben jetzt auch leicht zu erkennen, warum gerade in den Lösungen der in Fig. 5 dargestellten Salzgemische aus K_3PO_4 und

---

[1]) In Fig. 9 ist versehentlich zweimal $NH_4H_2PO_4$ geschrieben. Es muss heissen wie in Fig. 10.

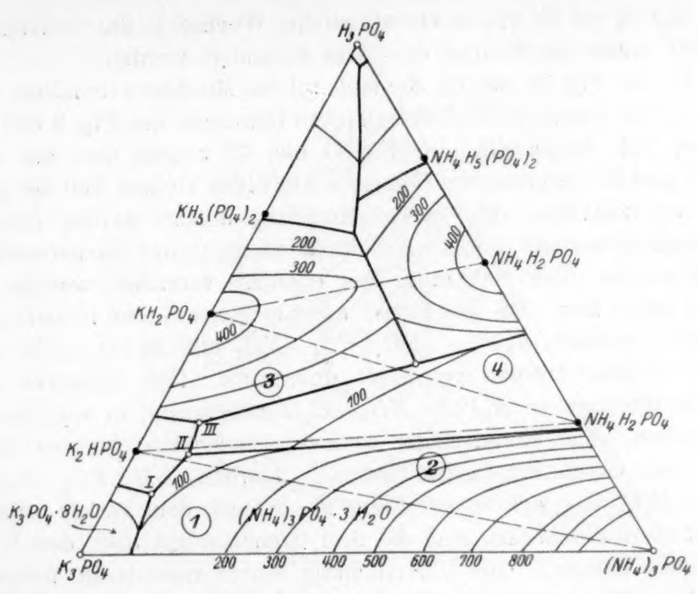


Fig. 9. **Löslichkeitsbild der Gemische $K_3PO_4-(NH_4)_3PO_4-H_3PO_4$ in Wasser bei 0°.**

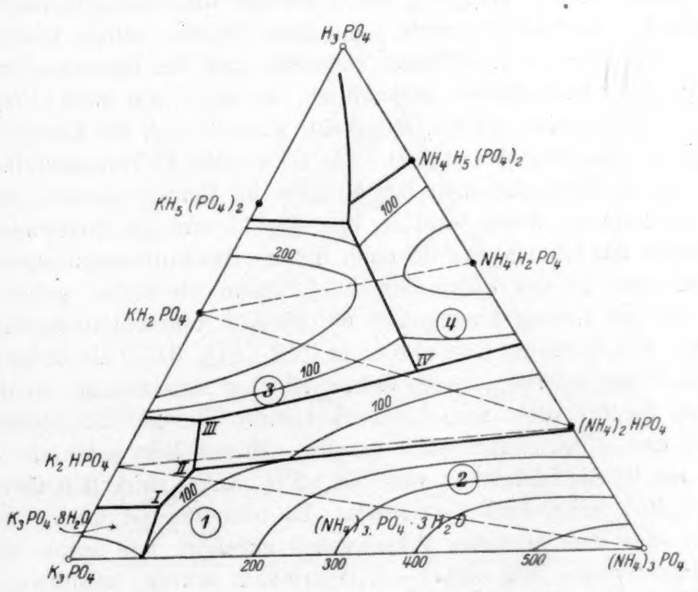


Fig. 10. **Löslichkeitsbild der Gemische $K_3PO_4-(NH_4)_3PO_4-H_3PO_4$ in Wasser bei 25°.**

$NH_4H_2PO_4$ bei 0° ein so eigentümlicher Wechsel in den Bodenkörpern eintritt, wenn die Mengen der Salze verändert werden.

In den Fig. 11 und 12, die sich auf das Mischungsverhältnis K_2O—NH_3—P_2O beziehen, sind die gleichen Gemische der Fig. 9 und 10 im oberen Teil dargestellt. Die Fig. 11 und 12 zeigen, dass die in den Fig. 9 und 10 dargestellten Gemische nur einen kleinen Teil des ganzen Gebietes umfassen. Die Vervollständigung machte weitere zahlreiche Löslichkeitsversuche nötig. Auf die Wiedergabe der Zahlenwerte dieser Versuche (über 100) muss hier ebenfalls verzichtet werden. Wie Fig. 1 zeigt, lässt sich das bisher nicht erörterte Gebiet in zwei andere zerlegen, nämlich K_3PO_4—$(NH_4)_3PO_4$—NH_3 und K_3PO_4—K_2O—NH_3. Diese Gebiete wurden gesondert untersucht. Ihre Lösungen haben das ternäre System K_3PO_4—NH_3—H_2O gemeinsam, in welchem, wie angegeben, eine Entmischung in zwei Flüssigkeitsschichten auftritt. Von dem einen der beiden Systeme, nämlich $(NH_4)_3PO_4$—K_3PO_4—NH_3—H_2O, das sich in der Figur als Dreieck dem vorher erörterten unmittelbar anschliesst, sind die drei Grenzsysteme nach dem Vorhergehenden bekannt. Die Untersuchung wurde nun derart fortgeführt, dass Gemische aus bestimmten Mengen des reinen Salzes $K_3PO_4 . 8H_2O$ mit verschieden konzentrierten NH_3-Lösungen mit wechselnden Mengen des reinen Salzes $(NH_4)_3PO_4 . 3H_2O$ versetzt und die Löslichkeit dieses Gemisches festgestellt wurde. Zu dem Zwecke wurde wieder, wie oben angegeben, soviel Wasser zugesetzt, dass bei längerem Schütteln ein geringer Bodenkörper zurückblieb. Derselbe war stets $(NH_4)_3PO_4 . 3H_2O$. Gleichzeitig wurde festgestellt, wieweit sich das Entmischungsgebiet in das Dreieck erstreckt. Für 0° wurden VI Versuchsreihen, für 25° gar XI Versuchsreihen mit 56 bzw. 92 Einzelversuchen gemacht. Die gefundenen Werte sind in den Fig. 11 und 12 eingetragen und ergänzen das Löslichkeitsbild nach unten. Das Entmischungsgebiet erstreckt sich in das obere Gebiet. Es kann als sicher gelten, dass sich an das Entmischungsgebiet ein kleines Ausscheidungsgebiet des $K_3PO_4 . 8H_2O$ anlegt, dass also nicht $(NH_4)_3PO_4 . 3H_2O$ als Bodenkörper mit in Frage kommt, Dieses Gebiet ist aber sehr schmal, so dass es in den Figuren nicht zum Ausdruck kommt. Bei 25° ist sonderbarerweise das Entmischungsgebiet grösser. Dieses liegt jedenfalls daran, dass bei 0° die Löslichkeit von $(NH_4)_3PO_4 . 3H_2O$ stark fällt und damit das $K_3PO_4 . 8H_2O$-Feld verkleinert. Zu beachten ist noch, dass der Punkt, der dem höchsten Wassergehalt zugehört, wie schon bei dem ternären System NH_3—P_2O_5—H_2O erwähnt wurde, keineswegs eine bestimmte Verbindung darstellt.

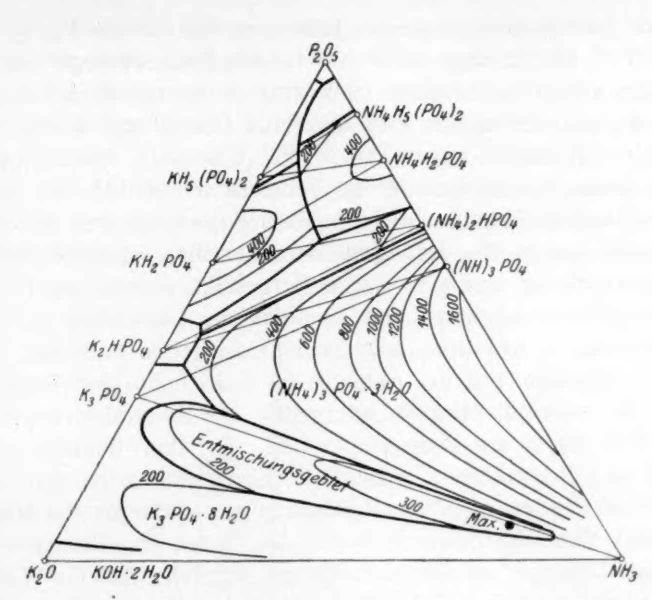


Fig. 11. Löslichkeitsbild der Gemische $K_2O-NH_3-P_2O_5$ in Wasser bei 0°.

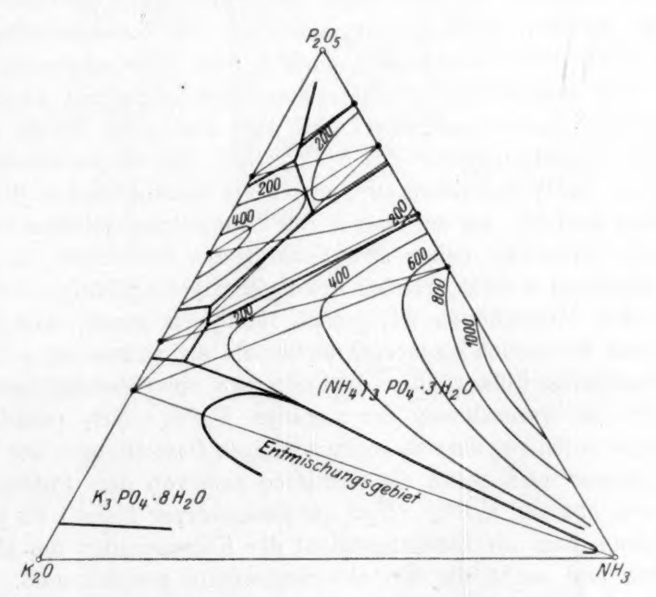


Fig. 12. Löslichkeitsbild der Gemische $K_2O-NH_3-P_2O_5$ in Wasser bei 25°.

Zur Vervollständigung fehlt jetzt noch das System $K_3PO_4—NH_3—K_2O—H_2O$, das in dem unteren Teile des Dreiecks liegt. Es sind das also sehr alkalische Lösungen. Wichtig ist es vor allen Dingen, festzustellen, in welcher Art sich die Entmischung von $K_3PO_4—NH_3$ in das Gebiet fortsetzt, wenn noch KOH hinzutritt. Genau untersucht wurde dieses System nur für die Temperatur von 0°. Bei der Untersuchung bei 25° stellten sich dadurch Schwierigkeiten in den Weg, dass der Druck in den zu schüttelnden Flaschen erheblich wurde. Bei der Untersuchung wurde zweierlei festgestellt, einmal wurde das Entmischungsgebiet bestimmt und zweitens die Löslichkeit in dem Teil des Gebietes, in welchem nicht zwei Flüssigkeiten auftreten. In dem weitaus grösseren Teil des Gebietes ist Kaliumphosphat Bodenkörper, nur in der unmittelbaren Nachbarschaft der Kaliumhydroxydlösungen tritt $KOH.2H_2O$ als Bodenkörper auf. In dem Gebiete mit einer Lösung und Bodenkörper wurden 24 Einzeluntersuchungen gemacht. Ausserdem wurden noch zur Festlegung des Umfanges der Mischungslücke vier Versuche gemacht, wobei die beiden im Gleichgewicht befindlichen Lösungen analytisch festgelegt wurden. Auf die Wiedergabe der Zahlenangaben muss hier ebenfalls verzichtet werden. Die Versuchsdaten wurden, so gut es ging, für diese Darstellung herangezogen, wobei zu bemerken ist, dass wegen der Schwierigkeit der Untersuchung und der dadurch bedingten Ungenauigkeit die Zusammenfühgung zu einem Gesamtbilde nicht ganz einfach war. Die angegebene Figur dürfte den tatsächlichen Verhältnissen ziemlich genau entsprechen. Das ganze Entmischungsgebiet wird also von allen Seiten begrenzt von dem Löslichkeitsgebiet für $K_3PO_4 8H_2O$. Die eingezeichneten Kurven geben den Wassergehalt an, der sich auf das angegebene Mischungsverhältnis bezieht. An der Grenze des Entmischungsgebietes ist gleichzeitig ein festes Salz neben zwei Flüssigkeiten vorhanden. Es ist nicht genau festgelegt worden, welcher Art die Zusammengehörigkeit zwischen den beiden Flüssigkeiten ist, jedoch lässt sich sagen, dass die eine Flüssigkeit wesentlich ammoniakreicher als die andere ist, so dass zusammengehörige Flüssigkeiten die Endpunkte einer Verbindungsgeraden sind, die im wesentlichen der Geraden $K_3PO_4—NH_3$ parallel läuft. Es könnte auffallen, dass entgegen sonstigen Darstellungen der Wassergehalt grösser wird, wenn die Gemische sich von dem Punkte K_3PO_4 entfernen, obwohl $K_3PO_4.8H_2O$ der Bodenkörper bleibt. Es liegt das aber daran, dass als Einheitsgewicht der Komponenten die absoluten Gewichte und nicht die Molekulargewichte gewählt sind. Würde man dieses tun, so würde sich infolge des niedrigeren Molekulargewich-

tes des Ammoniaks die Kurve wesentlich verschieben derart, dass mit der Entfernung vom K_3PO_4-Punkt der Wassergehalt fällt.

Das Entmischungsgebiet für 25° ist nicht genau bestimmt.

Die beiden Fig. 11 und 12 zeigen jetzt einen vollständigen Überblick des Systems $K_2O—NH_3—P_2O_5—H_2O$ für 0° und 25°. Die gezeichneten Höhenkurven beziehen sich, wie mehrfach bemerkt, auf den Wassergehalt der an den betreffenden Salzen gesättigten Lösungen. Das Entmischungsgebiet ist ein in sich abgeschlossenes Gebiet, bei

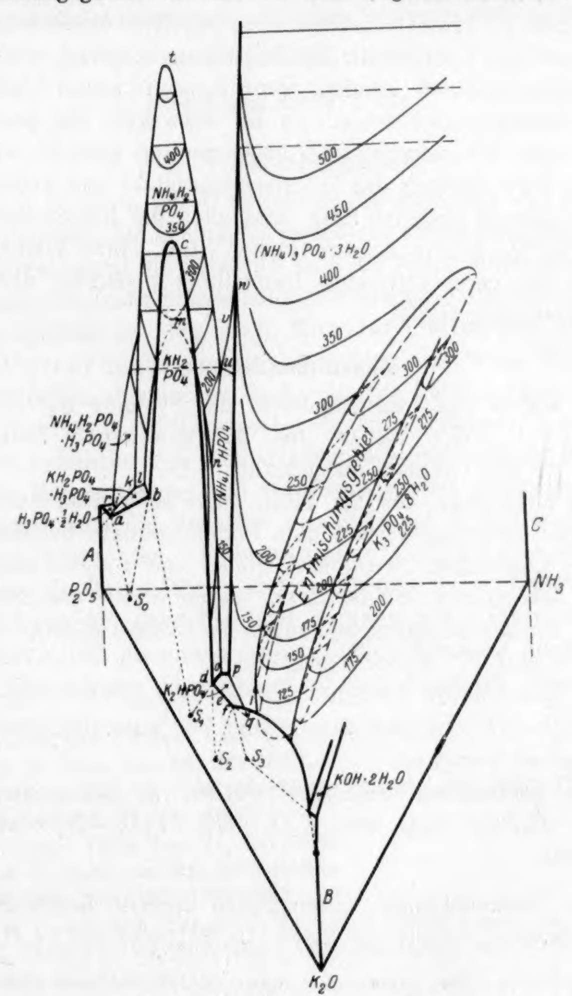


Fig. 13. Perspektive Darstellung der Löslichkeit von $K_2O—NH_3—P_2O_5$ bei 0°.

welchem auf der Grenzkurve stets $K_3PO_4 . 8H_2O$ Bodenkörper ist. Die in diesem Gebiete gezogenen, sich auf Wasser beziehenden Kurven stellen keine Sättigungskurven dar, sondern geben an, wann eine Entmischung eintritt, wenn der Wassergehalt sinkt oder wenn die Entmischung in zwei Flüssigkeiten aufhört, wenn der Wassergehalt steigt.

Um noch einen besseren Überblick zu bekommen, ist in der Fig. 13 ein perspektivisches Bild der Löslichkeitsverhältnisse für 0° gegeben. Die Darstellung ist nach Art der sogenannten Militärperspektive gemacht, indem als Projektionsdreieck ein reguläres Dreieck benutzt wird. Bei der geringen Löslichkeit des Triammonphosphats würde die Darstellung unübersichtlich werden, wenn dieses in seiner Löslichkeit vollkommen berücksichtigt wäre. Es ist deswegen die perspektivische Figur bei dem Wassergehalt 500 abgeschnitten gedacht worden. Die Figur zeigt sehr deutlich das Entmischungsgebiet und neben dem eben genannten schwer löslichen Salz, dass auch die beiden Salze KH_2PO_4 und $NH_4H_2PO_4$ relativ schwer löslich sind. Ihre Löslichkeitsfelder ergeben in der perspektivischen Darstellung gegenüber der Umgebung zwei stark erhöhte Gipfel.

Zusammenfassung.

1. Es wurde das Löslichkeitsbild der Systeme $K_2O—P_2O_5—H_2O$ und $NH_3—P_2O_3—H_2O$ für 0° und 25° von neuem festgestellt und weiter bis zu den Grenzen ausgedehnt.

2. Die Löslichkeit des bis dahin nicht bekannten Salzes $K_3PO_4 . 8H_2O$ wurde zwischen 0° und dem Schmelzpunkte bestimmt.

3. Die Löslichkeit zwischen Kalium- und Ammoniumphosphaten (primären, sekundären und tertiären) wurde für 0° und 25° bestimmt.

4. Die Entmischungserscheinungen im System $K_3PO_4—NH_3—H_2O$ zwischen 0° und 70° wurden festgelegt.

5. Die quaternären Systeme $K_3PO_4—(NH_4)_3PO_4—NH_3—H_2O$ und $K_3PO_4—K_2O—NH_3$ wurden für 0° und 25° untersucht und das Entmischungsgebiet bestimmt.

6. Die gefundenen Resultate wurden in bezug auf $K_3PO_4—(NH_4)_3PO_4—H_3PO_4—H_2O$ und $K_2O—NH_3—P_2O_5—H_2O$ zur Darstellung gebracht.

Bei den Untersuchungen unterstützten mich in den verschiedenen Teilen die Herren Dr. Lotz, Dr. Seyb, Dr. Klippel und Dr. Hamacher.

Ludwigshafen a. Rh., Laboratorium Oppau der J. G. Farbenindustrie A.-G. (früher Badische Anilin- und Sodafabrik).

Über die Wechselwirkung zwischen Jod und Stärke.

Von

S. W. Gorbatscheff und E. N. Winogradowa.

(Aus dem Staatlichen Chemo-Pharmazeutischen Forschungsinstitut in Moskau.)

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 14. 2. 27.)

§ 1. Vorbemerkungen.

Zu einem Studium der Wechselwirkung zwischen Jod und Stärke bewog uns einerseits die technische Bedeutung dieser Reaktion [O. J. Magidson[1])], andererseits die Tatsache, dass die Natur dieser gegenseitigen Wirkung und die Zusammensetzung der blauen Jodstärke noch nicht genügend aufgeklärt ist. Mylius[2]), Rouvier[3]), Musset[4]), Andrews[5]), Seifert[6]), Murray[7]) und andere betrachten die blaue Jodstärke als einen individuellen chemischen Stoff. Andere Autoren, wie: Küster[8]), Barger[9]), Harrison[10]), Berczeller[11]), Lottermoser[12]) und andere fanden, dass Jodstärke von wechselnder Zusammensetzung ist, die von der Zeit, der Konzentration und von Fremdstoffen abhängig ist. Nach letzterem wäre also die Reaktion von Jod und Stärke nicht als rein chemische zu betrachten. Einige Autoren, z. B. Küster, bezeichnen die Jodstärke als feste Lösung, andere als eine Adsorptionsverbindung.

Es sei bemerkt, dass bis jetzt beinahe alle Untersuchungen an löslicher Stärke und mit einem grossen Jodidüberschuss ausgeführt wurden. Zur Klärung des eingangs erwähnten Problems interessiert uns

---

[1]) The Journ. Chem. Indust. Russ. **4**, 3 (1927).
[2]) Ber. d. D. Chem. Ges. **20**, 683 (1887).
[3]) Compt. rend. **114**, 128, 749, 1366 (1892); **117**, 281, 461 (1893); **118**, 743 (1894).
[4]) Chem. Zentralbl. **11**, 661 (1896).
[5]) Journ. Amer. Chem. Soc. **24**, 865 (1902).
[6]) Ber. d. D. Chem. Ges. **21**, 298 R (1888).
[7]) Journ. Chem. Soc. **127**, 1288 (1925).
[8]) Ann. d. Chemie **283**, 260 (1894); Zeitschr. f. physik. Chemie **16**, 156 (1895).
[9]) Journ. Chem. Soc. **89**, 1210 (1906); **101**, 1394 (1912); **107**, 411 (1915).
[10]) Kolloidzeitschr. **9**, 5 (1911).
[11]) Biochem. Zeitschr. **84**, 166 (1917).
[12]) Zeitschr. f. angew. Chemie **34**, 427 (1921).

dagegegen in erster Linie das Verhalten körniger Stärke gegenüber Jod in jodidfreien Lösungen.

Weitere experimentelle Untersuchungen erschienen als notwendig.

§ 2. Methodik.

Das Hauptziel dieser Arbeit war eine Untersuchung der Adsorptionsisothermen von Jod an Kartoffelstärkekörnern bei verschiedenen Temperaturen und in verschiedenen zusammengesetzten Lösungen. Dabei wurde folgende Methodik angewandt:

Eine gewogene Stärkemenge wurde mit einer Jodlösung bekannter Konzentration eine bestimmte Zeit geschüttelt. Nach beendeter Sättigung wurde die Lösung von der Stärke abgesaugt und mit Thiosulfat titriert. Aus der Konzentrationsänderung wurde die Menge aufgenommenen Jods berechnet.

Bei kurz dauernden Versuchen zur Kinetik der Jodaufnahme durch Stärke, wo der Feuchtigkeitsgrad der Stärke von Einfluss sein konnte, wurde sorgfältigst getrocknete Stärke verwandt; bei den übrigen Versuchen war dies nicht notwendig, da der Feuchtigkeitsgrad der Stärke auf die endgültige Einstellung des Gleichgewichts ohne jeden Einfluss ist, wie durch besondere Versuche festgestellt wurde.

Um eine Verflüchtigung des Jods zu verhindern, wurden die Versuche in Flaschen mit eingeschliffenen Glasstopfen ausgeführt.

Die von uns verwandte wässerige Jodlösung wurde, um Verunreinigungen durch Elektrolyte auszuschliessen, aus dreifach im Vakuum sublimiertem Jod hergestellt. Die Stärke wurde eine Woche in destilliertem, oftmals gewechseltem Wasser, zuletzt mit zweimal destilliertem ausgekochten Wasser gewaschen. Die Konzentration der Jodionen in der Jodlösung ist so gering, dass wir sie für unsere Betrachtungen vernachlässigen können. Einen Thermostaten verwendeten wir nur bei dem Studium des Einflusses der Temperatur. Die anderen Versuche wurden bei Zimmertemperatur vorgenommen.

§ 3. Versuchsresultate.

1. Kinetik.

Zunächst wurde die Kinetik der Jodaufnahme durch Stärke untersucht. Als Beispiel sei folgende Versuchsreihe angeführt:

200 cm³ wässeriger Jodlösung mit 0·001019 Mol/Liter wurden mit 1 g getrockneter Stärke bei 20° geschüttelt.

Die Messungsresultate sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1. Die Kinetik der Jodaufnahme durch Stärke.

Sättigungs-dauer in Minuten	Von 1 g Stärke aufgenommene Jodmenge	
	in Millimol	in Millimol
2	0·0512	0·0432
5	0·0604	0·0592
10	0·0664	0·0672
15	0·0716	0·0724
23	0·0780	0·0784
40	0·0848	—
55	0·0858	0·0860
80	0·0880	—
100	0·0936	0·908
120	0·0900	—
150	0·0924	—

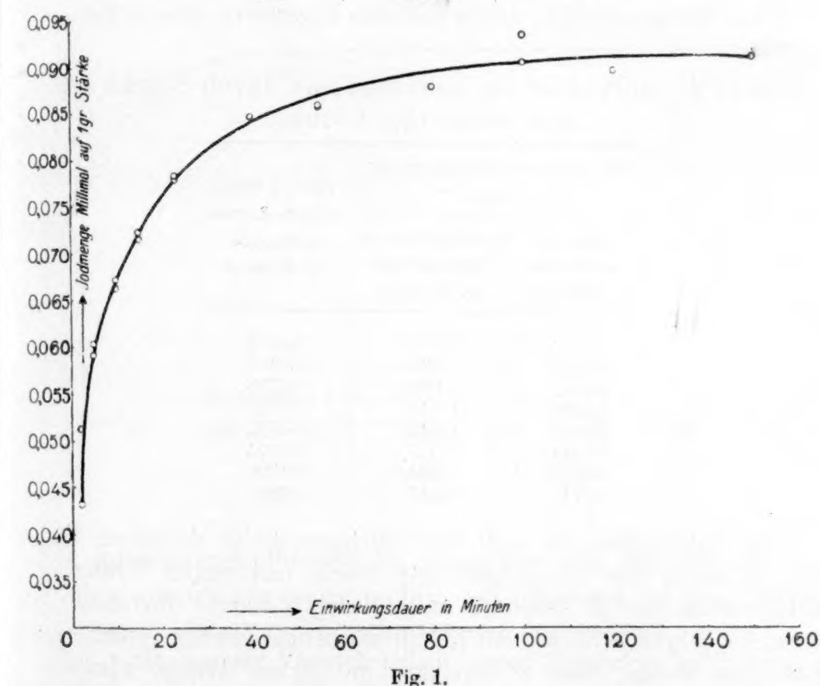


Fig. 1.

Die Messungsresultate der Tabelle 1 sind auf Fig. 1 graphisch dargestellt. Wie zu ersehen ist, geht die Jodaufnahme anfänglich ziemlich rasch vor sich und verlangsamt sich allmählich.

Dieser Kurvenverlauf, der die Kinetik des Prozesses darstellt, kann nichts Bestimmtes über dessen Natur sagen, da der zeitliche Verlauf

eines Adsorptionsprozesses formell dem einer chemischen Reaktion gleicht. Es ist also auf diesem Wege nicht möglich, zu einer Klärung der eingangs gestellten Frage zu kommen.

2. Adsorptionsisothermen ohne Elektrolytzusatz.

Isothermen der Jodaufnahme durch Stärke wurden zunächst in reiner wässeriger Lösung ohne Elektrolytzusätze aufgenommen. Um überall Gleichgewicht eintreten zu lassen, blieben die Versuchsgemische vor der Analyse 8 Tage lang im Dunkeln stehen. Wie besondere Versuche zeigten, war ein etwaiger Jodverlust durch Bildung von Jodiden oder Jodaten zu vernachlässigen.

Bei den endgültigen Versuchen wurden 200 cm³ wässerige Jodlösung von der Konzentration 0·001274 Mol/Liter mit 1 g Stärke bei 17·5° bis 19° geschüttelt. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 2 angeführt.

Tabelle 2. Isotherme der Jodaufnahme durch Stärke aus rein wässeriger Lösung.

Die Jodkonzentration in der Lösung		Von 1 g Stärke aufgenommene Jodmenge in Millimol
Ausgangskonzentration in Millimol	Konzentration im Gleichgewicht in Millimol	
0·1274	Spuren	0·0255
0·2548	0·0312	0·0447
0·3822	0·0832	0·0598
0·5096	0·143	0·0733
0·6370	0·247	0·0780
0·7644	0·377	0·0775
0·0192	0·624	0·0790
1·274	0·845	0·0858

Um festzustellen, ob sich das Gleichgewicht in derselben Weise einstellt, wenn man von jodgesättigter Stärke und reinem Wasser ausgeht, wurden die in Tabelle 3 aufgeführten Versuche angestellt, bei denen 1 g Stärke zunächst mit Jod in wässeriger Lösung gesättigt und gewaschen wurde, dann 8 Tage lang mit 80 cm³ Wasser zusammen stehen blieb.

Fig. 2, auf der die Daten von Tabelle 2 durch einfache, die von Tabelle 3 durch Doppelkreise dargestellt sind, zeigt, dass die an 1 g Stärke gebundene Jodmenge nicht nur von der Konzentration, sondern auch von der „Geschichte“ des Vorganges abhängt. Es tritt hier eine typische „Adsorptionshysteresis“ auf.

Tabelle 3. Isotherme der Auswaschung von Jod aus Jodstärke.

Jodmenge auf 1 g Stärke in Millimol	Konzentration der Gleichgewichtslösung in Millimol	Jodmenge auf 1 g Stärke nach Auswaschung in Millimol
0·0255	Spuren	0·0255
0·0447	0·0073	0·0441
0·0598	0·0147	0·0586
0·0733	0·0202	0·0717
0·0780	0·0220	0·0762
0·0775	0·0239	0·0756
0·0790	0·0349	0·0762
0·0858	0·0422	0·0824

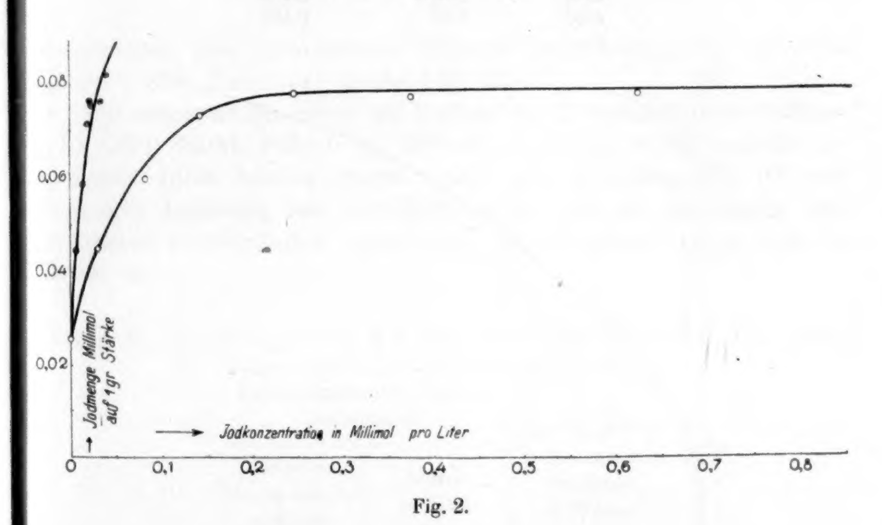


Fig. 2.

3. Adsorptionsisothermen bei Gegenwart von Elektrolyten.

Wir studierten nun die Adsorptionsisothermen von Jod durch Stärke aus Lösungen, die einen Überschuss von *KJ* enthalten.

Bei einer unserer Versuchsreihen, deren Ergebnisse in Tabelle 4 aufgeführt sind, wurden 0,5 g Stärke im Laufe von 7 Tagen aus 99 cm³ Jodlösung in $^5/_{10}$ norm. *KJ* gesättigt.

Die so erhaltene jodgesättigte Stärke wurde mit Wasser ausgewaschen und mit 40 cm³ Wasser durchgeschüttelt und 7 Tage stehen gelassen. Nach Ablauf dieser Zeit wurde die Lösung analysiert. Die Messungsresultate sind in Tabelle 5 (S. 99) angeführt.

Tabelle 4. Isotherme der Jodaufnahme durch Stärke aus einer Jodidlösung.

Jodkonzentration		Von 1 g Stärke aufgenommene Jodmenge in Millimol
Ausgangslösung in Millimol	Gleichgewicht in Millimol	
0.51	0.0078	0.099
1.01	0.0754	0.186
1.52	0.317	0.239
2.03	0.595	0.284
2.54	0.936	0.317
3.05	1.287	0.348
4.06	2.04	0.400
5.10	2.66	0.481

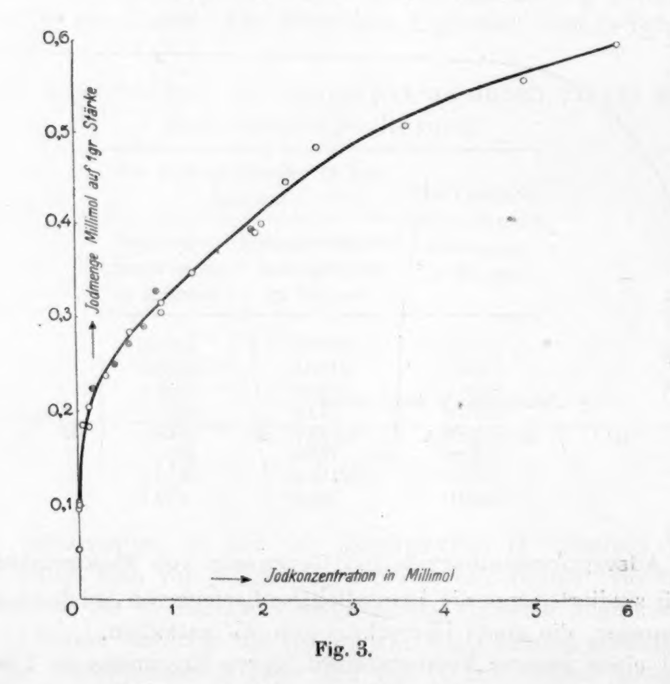


Fig. 3.

In Fig. 3 ist die Abhängigkeit der aufgenommenen Jodmenge von der Konzentration des letzteren in der Lösung dargestellt. In Form von Doppelkreisen sind die Daten von Tabelle 5 aufgetragen. Wie zu ersehen ist, finden wir in Gegenwart von *KJ* eine vollkommene Umkehrbarkeit der Jodaufnahme innerhalb der Fehlergrenzen unserer Be-

Tabelle 5. Isotherme der Auswaschung von Jod aus Stärke in Gegenwart von KJ.

Jodmenge auf 1 g Stärke in Millimol	Konzentration im Gleichgewicht in Millimol	Jodmenge auf 1 g Stärke nach Auswaschung in Millimol
0·239	0·177	0·225
0·284	0·416	0·250
0·317	0·572	0·271
0·348	0·728	0·290
0·400	0·884	0·329
0·481	1·920	0·394

obachtungen, also eine normale Adsorptionsisotherme, wie sie etwa Küster[1]) oder Rouvier[2]) beobachtet haben.

Wir untersuchten ferner den Einfluss der Konzentration an Kaliumjodid: 0·5 g Stärke wurden mit 200 cm³ J_2-Lösung in Kaliumjodid geschüttelt. Diese Lösung wurde durch eine Mischung von 100 cm³ wässeriger Jodlösung mit 0·00122 Mol/Liter, 100 cm³ KJ-Lösung verschiedener Konzentration hergestellt. Die Resultate finden sich in Tabelle 6.

Tabelle 6. Wirkung von KJ auf die Jodaufnahme. $T = 18·5^{\circ}$.

Zusammensetzung: Kalium-Jodidlösung		Von 1 g Stärke aufgenommene Jodmenge in Millimol
Ausgangslösung von KJ in Kubikzentimeter	Wasser in Kubikzentimeter	
0	100	0·0608
5	95	0·0637
10	90	0·0674
15	85	0·0730
20	80	0·0749
30	70	0·0777
40	60	0·0777
50	50	0·0777
65	35	0·0786
80	20	0·0805
100	0	0·0759

[1]) Loc. cit.

[2]) Loc. cit.

In Fig. 4 sind die Ergebnisse graphisch dargestellt. Es ist deutlich zu beobachten, dass die Aufnahme von Jod durch geringe Menge von *KJ* zunächst stark erhöht wird. Bei Zugabe von mehr *KJ* nähert sich die aufgenommene Jodmenge einem Grenzwert.

Wir führten dann noch Versuche mit *NaCl* an Stelle von *KJ* aus, deren Einzelheiten hier nicht wiedergegeben sind. Dabei zeigte sich, dass die Wirkung von *NaCl* der von *KJ* vollkommen analog ist. Versuche, bei denen die Aufnahme von Jod aus wässeriger Lösung in Gegenwart von Schwefelsäure in Konzentrationen, die von 0 bis etwa 0·7 Äquivalent/Liter variierten, vor sich ging, ergaben, dass die von der Stärke aufgenommene Jodmenge von Schwefelsäure der angewandten Konzentration nicht beeinflusst wird.

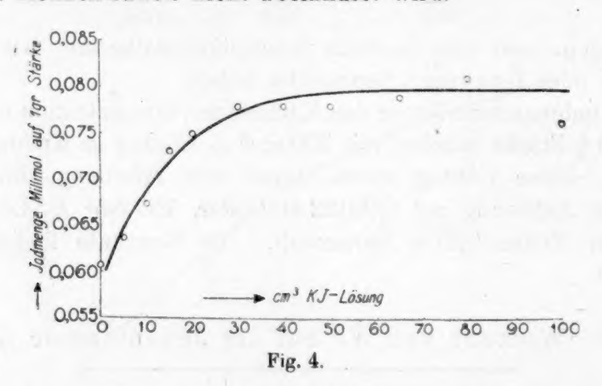


Fig. 4.

Die nächsten Versuche zeigen die Einwirkung verschiedener Salze auf die Aufnahmefähigkeit der Stärke für Jod. Zunächst untersuchten wir den Einfluss einiger Anionen; Bromid, Jodid, Sulfat, Nitrat, Acetat. Wir liessen auf eine gewogene Stärkemenge eine Mischung von 100 cm³ wässeriger Jodlösung und 100 cm³ einer etwa 0·2 norm. Lösung der Natriumsalze obengenannter Anionen 6 Tage einwirken. Tabelle 7 enthält die Ergebnisse.

Die Anionen sind dabei in folgender Reihe zu ordnen:

$$CH_3 . CO . O^- > J^- > Br^- > NO_3^- > Cl^- > SO_4^{--}.$$

Die grösste Erhöhung der Aufnahmefähigkeit wird bei Zusatz von Acetat beobachtet. Die kleinste bei Sulfat. Die Reihenfolge der Anionen stimmt gut mit der von verschiedenen Autoren beschriebenen überein. Jod erscheint in dieser Reihe nicht als Ausnahme. Den Einfluss einiger Kationen untersuchten wir in analoger Weise und fanden die in Tabelle 8 wiedergegebenen Resultate.

Tabelle 7. Wirkung der Anionen auf die Aufnahmefähigkeit der Stärke. $T = 18^{\circ}$.

Zugesetzter Elektrolyt	Konzentration der Gleichgewichtslösung in Kubikzentimeter $Na_2S_2O_3$
$NaCl$	29
$NaBr$	15
NaJ	8
$NaNO_3$	27
Na_2SO_4	24
$NaCH_3COO$	2
H_2O	44

Tabelle 8. Einwirkung der Kationen auf die Aufnahmefähigkeit von Stärke. $T = 18^{\circ}$.

Zugesetzter Elektrolyt	Konzentration der Gleichgewichtslösung in Kubikzentimeter $Na_2S_2O_3$
HCl	43·5
NH_4Cl	31·5
$BaCl_2$	29·8
$ZnCl_2$	29·2
$NaCl$	28·3
$MgCl_2$	27·8
$SrCl_2$	24·2
KCl	21·6
$CaCl_2$	16·1
H_2O	48·1

Die Kationen sind nach ihrer Einwirkung auf die Bindungsfähigkeit der Stärke in folgender Reihenfolge zu ordnen:

$$Ca^{\cdot\cdot} > K^{\cdot} > Sr^{\cdot\cdot} > Mg^{\cdot\cdot} > Na^{\cdot} > Zn^{\cdot\cdot} > Ba^{\cdot\cdot} > NH_4^{\cdot} > H^{\cdot}.$$

Die Kationenreihe weicht bedeutend von den von Hofmeister und anderen gefundenen ab. Die Unterschiede zwischen den einzelnen Kationen sind geringer als bei den Anionen.

§ 4. Einfluss der Temperatur.

Vor einer Untersuchung der Einwirkung der Temperatur auf die Jodaufnahme musste zunächst die Temperatur festgestellt werden, bei der die Zerstörung des Stärkekörnchens in den verschiedenen

Lösungen beginnt. 0·5 g Stärke wurden mit 10 cm³ Lösung oder Wasser geschüttelt und im Wasserbad 45 Minuten auf einer bestimmten Temperatur gehalten, dann wurde die Stärke abgesaugt und zum Filtrat Jodwasser zugesetzt. Eine Blaufärbung bezeichnete Durchlaufen der Stärke durchs Filter, d. h. die Zerstörung der Stärkekörner. Die Beobachtungen sind in Tabelle 9 wiedergegeben.

Tabelle 9. Wirkung der Lösung auf die Temperatur der Verkleisterung von Stärkekörnern.

Lösungsmittel	40°	50°	65°	70°
Wasser	keine Färb.	schwache Färb.	starke Färb.	—
Gesätt. *NaCl*. .	starke Färb.	dicker Kleister	—	—
Lösung J_2 . . .	keine Färb.	keine Färb.	keine Färb.	schwache Färb.
1·6 norm. *HCl*.	schwache Färb.	starke Färb.	starke Färb.	—
1·7 norm. *KJ* .	keine Färb.	schwache Färb.	starke Färb.	—
J_2 in gesätt. *NaCl*	keine Färb.	keine Färb.	schwache Färb.	starke Färb.

Daraus ist zu ersehen, dass Jod die Widerstandsfähigkeit von Stärkekörnern gegen höhere Temperatur bedeutend erhöht, während *NaCl* sie vermindert.

Wir besprechen zuerst die Versuche mit wässeriger Jodlösung. 0·2 g Stärke wurden im Laufe von 65 Minuten mit 200 cm³ einer Jodlösung von 1·296 Millimol/Liter im Thermostaten geschüttelt. Die Konzentrationsveränderung der Lösung ergab die von der Stärke aufgenommene Jodmenge bei der gegebenen Temperatur. Die Versuchsresultate sind in Tabelle 10 gegeben.

Tabelle 10. Einfluss der Temperatur auf die Jodaufnahme durch Stärke aus wässeriger Lösung.

Temperatur in Grad	Von 1 g Stärke aufgenommene Jodmenge in Millimol
0	0·0458
5	0·0481
10	0·0498
15	0·0527
20	0·0547
30	0·0593
42	0·0645

Fig. 5 stellt die Abhängigkeit der aufgenommenen Jodmenge von der Temperatur dar. Wie zu ersehen ist, ist die Abhängigkeit nahezu

linear. Überraschend ist der positive Temperaturkoeffizient. Die aufgenommene Jodmenge nimmt also mit steigender Temperatur zu. Der Temperaturkoeffizient α berechnet sich nach der Gleichung:

$$\Gamma_t = \Gamma_0 (1 + \alpha t),$$

also $\alpha = 0{\cdot}0071$ für die in Tabelle 10 enthaltene Versuchsreihe.

Wir untersuchten ferner die Temperaturabhängigkeit in gesättigter Chlornatriumlösung und bei Anwesenheit einiger anderen Salze. Wir fanden dabei, dass in gesättigter *NaCl*-Lösung die Temperaturabhängigkeit nicht mehr linear ist, der positive Temperaturkoeffizient jedoch erhalten bleibt.

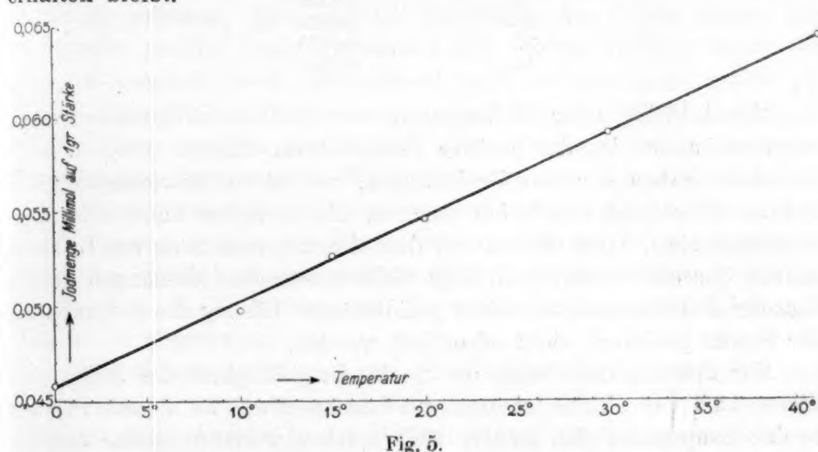


Fig. 5.

Diskussion der Ergebnisse.

Der positive Temperaturkoeffizient der Jodaufnahme spricht dagegen, diese als einen Adsorptionsprozess zu betrachten. Ebenso ist die Ansicht, die Jodstärke sei eine feste Lösung, unannehmbar. Es ist ferner unmöglich, die Jodstärke als eine chemische Verbindung zu bezeichnen, da ihre Zusammensetzung von Zeit, Konzentration, Temperatur, anwesenden Elektrolyten und anderen Faktoren abhängt.

Zunächst muss festgestellt werden, ob der positive Temperaturkoeffizient nicht das Resultat einer chemischen Reaktion zwischen Jod und Stärke ist. Es wäre möglich, dass Jod durch Stärke zu Jodid reduziert wird, und dass die Geschwindigkeit dieser Reduktion mit der Temperatur steigt. Jodid aber erhöht die Aufnahmefähigkeit der Stärke.

Zur Klärung dieser Frage führten wir einen Versuch bei Anwesenheit von KNO_2 in einer Konzentration 0·00455 Mol/Liter und wenig H_2SO_4 aus. Das als Oxydationsmittel wirkende KNO_2 musste eine

Reduktion des Jods zu Jodid verhindern. Eine Jodatbildung wurde unter diesen Umständen nicht beobachtet. Die Resultate sind in Tabelle 11 angegeben.

Tabelle 11. Einfluss der Temperatur auf die Aufnahme in Anwesenheit eines Oxydationsmittels.

Temperatur in Grad	Von 1 g Stärke aufgenommene Jodmenge in Millimol
5	0·0146
15·5	0·0363
31	0·0655
40	0·0945

Somit bleibt unter Bedingungen, wo eine Reduktionsmöglichkeit nicht vorhanden ist, der positive Temperaturkoeffizient erhalten.

Auch haben wir hier Bedingungen, welche die Anwesenheit eines Jodions überhaupt unmöglich machen, und trotzdem findet eine Jodaufnahme statt. Das stimmt mit den Messungsresultaten von Lottermoser überein, welcher mit Hilfe elektrometrischer Messungen zeigte, dass bei Jodaufnahme aus einer jodidhaltigen Lösung die Jodionen an der Stärke praktisch nicht adsorbiert werden.

Zur Prüfung der Frage, ob die Bindungsfähigkeit des Jodes eine Eigenschaft der Stärke ist, und die Lösungsmittel in diesem Prozess in der Hauptsache eine passive Rolle spielen, wurde folgender Versuch angestellt: In ein Glas mit angeschliffenem Deckel wurde eine bestimmte Jodmenge in Form grosser Kristalle und ein kleiner Erlenmeyerkolben mit 2 g gut getrockneter Stärke gebracht. Das Ganze wurde im Dunklen aufbewahrt. Nach einigen Wochen war das ganze Jod durch die Stärke aufgenommen worden.

Oben sahen wir, dass in Wasser gelöstes Jod von der Stärke aufgenommen wird, wobei allerdings bald Sättigung eintritt. Wenn in die Lösung ein Elektrolyt gebracht wird, dessen Anion eine starke Adsorptionsfähigkeit besitzt, wird das Gleichgewicht gestört, und die jetzt aufgenommene Jodmenge überschreitet mehrfach die aus reinem Wasser aufgenommene.

Danach kann man sich den Mechanismus des Prozesses folgendermassen vorstellen: Da J_2 ein Komplexion mit J^- bildet, so können wir annehmen, dass die Jodmoleküle ein positiv geladenes äusseres Kraftfeld haben. Die Stärke entsprechend — ein negatives.

Durch kataphoretische Versuche von Stärke und Jodstärke in

Wasser, wie von Stärke in Lösungen von $CH_3 . CO . ONa$ und $CaCl_2$, wurde dieser Schluss bestätigt, ebenso dadurch, dass von Stärke saure Farbstoffe wie Eosin, Kongorot usw. fast gar nicht adsorbiert werden; dagegen basische Farbstoffe wie Bismarckbraun, Chrysoidin, Methylenblau sehr stark.

Wie die oben beschriebenen Versuche zeigen, wird die negative Ladung der Stärke durch die Aufnahme von Jod rasch neutralisiert. Bringen wir Ionen von starker Adsorptionsfähigkeit dazu, so wird das Gleichgewicht verschoben, und es kann eine weitere Aufnahme von Jod erfolgen, bis das neue Gleichgewicht erreicht ist. Dies wäre dadurch zu erklären, dass auf der Oberfläche der Stärke schon von vornherein positive Ionen vorhanden sind, deren Ladung durch die hinzugekommenen Ionen neutralisiert wird, so dass mehr positiv geladene Jodmoleküle aufgenommen werden können. Nach der heutigen Ansicht über den Bau von Stärke[1]) können diese positiven Ionen auf der Stärkeoberfläche nur die Wasserstoffionen sein. Um diese Annahme zu prüfen, wurden folgende Messungen angestellt: Je 100 cm³ 0·1 norm. $NaOH$-Lösung wurden mit 50 cm³ Wasser und mit 3% Stärkekleister vermischt. Diese Lösungen wurden einer elektrometrischen Titrierung mit 1 norm. H_2SO_4 unterzogen. Die gefundenen p_H-Werte sind in Tabelle 12 eingetragen.

Diese Messungen zeigten uns, dass Stärke die Konzentration von Hydroxylionen vermindert. Untersuchungen von A. W. Rakowsky[2]) ergänzen diese Angabe in der Richtung, dass sie die ganz ausschliessliche Rolle der Hydroxylionen betonen. Er fand, dass die Fähigkeit der Stärke, Alkalien zu adsorbieren, ihre Fähigkeit zur Adsorption von Salzen oder Säuren um vieles übertrifft. Stärke neutralisiert also gewissermassen Alkalien.

Wir kommen zu dem Schluss, dass die Jodaufnahme in Gegenwart von Elektrolyten das Ergebnis der Überlagerung folgender drei Prozesse ist: 1. Jodadsorption im strengen Sinne des Wortes, 2. Entfernung der Wasserstoffionenladung und 3. Einfluss der letzteren auf die Adsorptionsfähigkeit der Stärke.

Wenn dies richtig ist, müsste sich die Jodaufnahme bei Entfernung der Wasserstoffionen wesentlich vereinfachen. Die Stärke müsste sich dann wie ein gewöhnliches Adsorbens verhalten und die Jodaufnahme einen negativen Temperaturkoeffizient zeigen.

[1]) Irvine Address to the British Assoc. in Hall 1922, S. 17; H. Pringsheim, Die Polysacharide, S. 112 bis 215 (1923).

[2]) Zur Kenntnis der Adsorption, Diss. 1914. Russ.

Tabelle 12. Konzentration der Wasserstoffionen in wässeriger Lösung und in Stärkekleisterlösung.

Zugegebene Menge H_2SO_4 in Kubikzentimeter	p_H in wässeriger Lösung	p_H in 3%iger Stärkekleister-lösung
0	12·77	12·59
1	12·75	12·61
2	12·70	12·53
3	12·67	12·50
4	—	12·43
4·5	12·57	—
5	12·52	12·34
6	12·41	12·22
7	12·26	12·04
8	11·93	11·76
8·5	11·84	11·51
9	11·52	10·99
9·2	11·21	10·51
9·4	10·71	9·91
9·6	9·78	8·67
9·8	7·99	6·67
10·0	5·09	4·34
—	4·82	—
—	3·42	
10·5	2·81	2·86
11	2·50	2·54
12	2·28	2·22
13	2·05	2·03
14	1·92	1·91
15	1·82	—
16	—	1·75
17	1·69	—
18	1·64	1·62
19	1·57	1·57
20	1·53	1·52

Tabelle 13. Einfluss der Jodidkonzentration auf den Temperaturkoeffizienten der Jodaufnahme der Stärke.

Konzentration von KJ in Mol/Liter	Von 1 g Stärke aufgenommene Jodmenge in Millimol bei Temperaturen von	
	2°	40°
0·0005	0·138	0·177
0·0074	0·142	0·181
0·0178	0·152	0·186
0·0696	0·172	0·190
0·173	0·185	0·197
0·519	0·215	0·201
0·692	0·264	0·209

Um dies zu prüfen, wurden folgende Versuche ausgeführt: 0·5 g Stärke wurde aus 250 cm³ Jodlösung in *KJ* mit Jod gesättigt, wobei die Jodkonzentration immer 0·00089 Mol/Liter war, die Jodidkonzentration wurde jedoch stark gesteigert. Sättigungszeit 4 Stunden. Die Messungsresultate sind in Tabelle 13 wiedergegeben.

Wie die Tabelle 13 zeigt, wird bei sehr hoher Jodidkonzentration, bei der nach unserer Annahme der Einfluss einer Wasserstoffionladung in höchstem Masse paralysiert wird, der Temperaturkoeffizient der Adsorption in der Tat negativ.

Zusammenfassung.

Es ist untersucht worden: Die Kinetik der Jodaufnahme durch Stärkekörner, die Isotherme des entsprechenden Prozesses bei verschiedenen Bedingungen, seine Beeinflussung durch verschiedene Elektrolyte in verschiedenen Konzentrationen, die Abhängigkeit der Jodaufnahme durch Stärke von der Temperatur bei verschiedenen Bedingungen und eine Reihe anderer Erscheinungen, welche mit dem von uns studierten Problem in Beziehung stehen. Auf Grund dieser Untersuchungen wird folgender Mechanismus der Jodaufnahme durch Stärke angenommen. Die Stärke besitzt die Fähigkeit molekulares Jod zu adsorbieren: Der Einfluss von Elektrolyten, insbesondere der Jodide, auf den Adsorptionsvorgang besteht darin, dass ihre Anionen die positive Ladung der Wasserstoffionen an der Oberfläche der Stärke neutralisieren und dadurch das negative Kraftfeld der Stärke vergrössern; letzteres führt zu einer bedeutenden Vergrösserung des Adsorptionsvermögens der Stärke. Der positive Temperaturkoeffizient der Jodaufnahme durch Stärke ist durch den grossen Einfluss der Temperatur auf die Verbindung der Wasserstoffionen mit der adsorbierenden Stärkeoberfläche bedingt.

Wenn wir den Einfluss des Wasserstoffionen zurückdrängen, ergibt sich ein negativer Temperaturkoeffizient in Übereinstimmung mit der Adsorptionstheorie.

Wenn wir von den Komplikationen der den Prozess begleitenden Erscheinungen absehen, können wir die Jodaufnahme durch Stärke im strengen Sinne als Adsorption bezeichnen.

Zum Schluss danken wir Frl. J. A. Kassatkina und besonders Herrn W. W. Putilow für experimentelle Unterstützung. Aufrichtigsten Dank schulden wir Herrn Prof. Dr. O. A. Steppuhn und Herrn Dir. P. J. Kaminsky für das Interesse, welches sie unserer Arbeit entgegenbrachten, und die Unterstützung, welche wir bei ihnen fanden.

Versuche über die Bildung von Hydratzellulose.

Von

R. O. Herzog.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Faserstoffchemie in Berlin-Dahlem.)

(Eingegangen am 6. 4. 27.)

1. Unmittelbar nach Auffindung des Röntgendiagrammes der Zellulose ergab sich, dass diese nach Merzerisation[1] — Bildung von Hydratzellulose — ein Interferenzbild liefert, das von dem der nativen Zellulose in einigen wesentlichen Punkten verschieden ist (Dehnung des Gitters; Wandern, Verschwinden und Neuerscheinen von Interferenzflecken). Grundsätzlich bestand die Möglichkeit der Erklärung durch chemische oder physikalische Veränderungen. Kürzlich konnte der Nachweis erbracht werden, dass nur die letzteren in Betracht kommen[2], indem gezeigt wurde, dass Dispergierung zum Sol allein, unter Ausschluss chemischer Einwirkung, Entstehung des Hydratzellulosegitters zu bewirken vermag.

Um hierfür weitere Belege beizubringen, sind die folgenden Versuche angestellt worden. Native Zellulose ist in einigen Quellungsmitteln zum Sol dispergiert und daraus wieder regeneriert worden. Als Quellungsmittel dienten verschiedene Salze. Man besitzt eine grosse Auswahl, nachdem P. von Weimarn[3]) auf solche aufmerksam gemacht hat. Es zeigte sich nämlich, dass Salzhydrate vom Typus $ZnCl_2(H_2O)_6$ oder ihm nach der Wernerschen Theorie mehr oder weniger ähnlich gebaute (besonders die Nitrate z. B. von *Cd*, *Al*, *Mn*, *Fe*, *Ni*, *Co*; ferner von *Zr*, *Ce*, *Th*, *U*; Halogenide von *Cu*, *Mg*, *Sn*, *Tl* u. a.), als Dispersionsmittel wirken (bei kurzem Erhitzen in der Kristallwasserschmelze). Wenn die Zellulose beim Auflösungsvorgang auch sicherlich in einer Reihe von Fällen chemisch angegriffen wird, lässt sich doch immer durch Wasserzusatz ein Produkt ausfüllen, dessen Hauptmenge als Hydratzellulose anzusprechen ist.

---

[1]) Behandlung mit etwa 16%iger Natronlauge bei Zimmertemperatur, hierauf wieder Entfernung von *NaOH* durch Auswaschen.

[2]) Berl. Ber. **60**, 600 (1927).

[3]) Rep. of the Imp. Ind. research Inst. Osaka. Japan. Vol. V, No. 18, S. 174 (1925).

Einige Gramme der Salze wurden im Reagenzglas unter Erwärmen über einer kleinen Bunsenflamme im eigenen Kristallwasser geschmolzen oder durch Zusatz einiger Tropfen destillierten Wassers gelöst, dann zunächst geringe Mengen Baumwollfasern (Watte) in der heissen Schmelze oder Salzlösung zum Teil unter weiterem schwachen, zum Teil stärkerem Erhitzen, je nach dem Salz, aufgelöst, hierauf soviel Watte zugefügt, als sich völlig auflösen liess.

Die nachstehende Tabelle gibt eine Zusammenstellung der Versuchsergebnisse ($\sin^2 \frac{\vartheta}{2}$, ϑ der Glanzwinkel, Kupferstrahlung); es sind nur die intensiven Interferenzen angegeben.

Tabelle. Hydratzellulose.

	$\mathfrak{A}_0$	$\mathfrak{A}_3$	$\mathfrak{A}_4$	II'_1	III'_1	IV'_0	IV'_2
Ramie mit $NaOH$ merzerisiert . .	0·01052 m.	0·03053 st.	0·03680 st.	0·03172 st.	0·0604 m.	0·0880 st.	0·1217 m.
Ramie 2 Stunden mit HNO_3 merzerisiert[1]) . . .	0·01054 m.	0·03020 st.	0·03650 st.	0·03124 st.	0·0602 m.	0·0888 st.	0·1200 m.
Watte mit $ZnCl_2$[2]) behandelt . . .	0·01053 m.	0·03280 s. st. (breit)		—	0·0607 s.	0·0904 m.	0·1232 m.
Watte mit $FeCl_2$ behandelt . . .	0·01098 m.	0·0300 s. st.	0·03737 st.	—	0·0607 s.	0·0884 m.	0·1218 m.
Watte mit $TlCl_3$ behandelt . . .	0·01057 m.	0·03010 s. st.	0·03760 st.	—	0·0605 s.	0·0872 m.	0·1220 m.
Watte mit $Ca(CNS)_2$[2]) behandelt	0·01052 m.	0·03280 s. st. (breit)		—	0·06110 s.	0·0893 m.	0·1226 m.

Es bedeuten die Indizes von $\mathfrak{A}$ die Lage der Interferenzen auf dem Äquator, die von den römischen Zahlen die Lage auf den betreffenden Schichtlinien. s. = schwach, m. = mittel, st. = stark, s. st. = sehr stark in bezug auf die Intensität.

Wird Ramie kurz (4 Minuten) mit Salpetersäure (spez. Gewicht 1·415) behandelt, so erhält man ein normales Faserdiagramm. Die Äquatorinterferenz 0·03222 ist etwas intensiver als bei nativer Zellulose, dennoch zeigt das Diagramm deutlich den Typus der nativen Zellulose. Die scharfen Interferenzen sind sämtlich von einem merklichen Schleier überdeckt.

Ramie, 2 Stunden mit Salpetersäure (spez. Gewicht 1·415) behandelt, gibt das Punktdiagramm der merzerisierten Zellulose, viele deutliche Interferenzen, jedoch von

---

1) N-Gehalt: 0·94%. Bei verschiedenen Fasern ist die Merzerisationsgeschwindigkeit sehr verschieden, z. B. bei Hanf viel grösser. Siehe auch K. Hess und I. R. Katz, Zeitschr. f. physik. Chemie **122**, 126 (1926).

2) Vgl. auch I. R. Katz und H. Mark, Zeitschr. f. physik. Chemie **115**, 385 (1925). Die Versuche dieser Autoren sind nicht bis zur Dispergierung durchgeführt und das Spektrum der Hydratzellulose ist nicht erreicht worden.

einem starken Schleier überdeckt. Die beiden intensiven Äquatorinterferenzen 0·03020 und 0·03650 sind annähernd gleich stark.

Watte in Zinkchlorid dispergiert und wieder mit Wasser ausgefällt, liefert das Debye-Scherrer-Diagramm der Hydratzellulose. Der Ring 0·03280 ist sehr intensiv, breit, innen intensiver als aussen, also aus Überlagerung mehrerer dicht nebeneinander liegender Ringe entstanden, die ineinander übergehen, sicherlich eine Folge von Teilchenverkleinerung.

Nach der Behandlung mit Eisenchlorid wurde ein scharfes Ringdiagramm mit vielen Kreisen gefunden. Die Ringe 0·03000 und 0·03737 sind deutlich voneinander getrennt; der kleinere ist intensiver als der äussere. Nicht so breite Interferenzen wie beim vorhergehenden Präparat, zu dem besonders intensiven inneren Ring tritt sogar deutlich getrennt der von K-Strahlung herrührende Kreis auf. Teilchen sind anscheinend gegenüber der nativen Zellulose wenig verändert.

Nach der Dispergierung in Thalliumchlorid ergab sich ebenfalls ein Ringdiagramm mit scharfen Interferenzen, Kreis 0·03010 und 0·03760 deutlich voneinander getrennt, 0·03010 nur etwas intensiver als 0·03760, nicht so stark wie bei dem vorhergehenden Präparat. Teilchengrösse nicht wesentlich verändert, wahrscheinlich etwas mehr als bei der mit Eisenchlorid behandelten Watte, da die von der K_β-Strahlung herrührende Interferenz nicht deutlich hervortritt.

Nach der Auflösung in Calciumrhodanid erhielt man ein Ringdiagramm mit breiten Interferenzen. Ring 0·03280 ist sehr breit und bezüglich der Intensität differenziert, innen stärker als aussen, Bildcharakter gleich dem der mit Zinkchlorid behandelten Ramie. Dementsprechend ist auch hier merkliche Teilchenverkleinerung anzunehmen.

In allen Fällen, in denen Dispergierung zum Sol erzielt worden war, ergab sich das Diagramm der Hydratzellulose.

2. Über die Beziehung der Gitterdeformation zur Quellung (Solvatation der Mizellen) haben wir folgende Versuche angestellt:

Es wurde das Quellungsvolumen von Zellulose in Natronlauge verschiedener Konzentration verglichen und gefunden, dass sich nach einer gewissen Zeit stets ein für die Laugenkonzentration charakteristisches Volumen einstellt, einerlei ob man die Zellulose direkt in die betreffende Lösung bringt oder von verdünnter zu konzentrierter Lösung oder umgekehrt. Der Vorgang ist, wie normalerweise bei der Quellung, reversibel, nur wird der Endpunkt schnell erreicht (nach etwa 2 Stunden), wenn man die Zellulose in die zu prüfende Konzentration einträgt oder von verdünnter zu konzentrierter Lösung aufsteigt, dagegen langsam (nach Tagen bis Wochen) in umgekehrter Richtung.

Zur Durchführung der Versuche bedienten wir uns eines nicht allgemein bekannten, aber, wenn es nur auf relative Werte ankommt, recht bequemen Apparates, dessen Prinzip S. E. Sheppard und F. A. Elliott[1]) angegeben haben.

Ein zweiarmiger Hebel, in der Art eines Wagebalkens gebaut und im Gewicht ausgeglichen, trägt auf der einen Seite ein bewegliches Gelenk, an dem eine horizontale Siebfläche hängt. Sie liegt auf der oberen Seite des zu untersuchenden Materials auf,

1) Journ. Franklin Inst. **198**, 559 (1924).

wobei die geeignete Belastung durch ein Gewicht am Hebelarm bewirkt wird. Der Prüfkörper, am besten flach, liegt in einer zylindrischen Schale, deren Durchmesser nur um wenig grösser ist als die Siebplatte. Auf dem anderen Ende des Hebels ist ein Spiegel angebracht, der die Volumenvergrösserung (Senkung des Spiegels) durch Ablesung mit Hilfe von Skala und Fernrohr gestattet.

Zwei Scheiben Baumwollgewebe von je 2·3 mm Dicke wurden 2 Stunden lang in 20%iger *NaOH* unter einem Gegendruck von 50 g quellen gelassen. Auf der Skala wurde ein Ausschlag von 9 mm (10fache Vergrösserung) beobachtet. Hierauf wurde die 20%ige *NaOH* abgesaugt und über das Gewebe 10%iger *NaOH* geschichtet, die zunächst des öfteren, dann täglich erneuert wurde. Der Skalenausschlag ging nach 12 Tagen auf den für die 10%ige *NaOH* früher an einer anderen Probe gefundenen Wert von 3 mm zurück.

Die Konzentration der *NaOH* wurde dann auf 4% vermindert und zeigte einen weiteren Rückgang des Skalenausschlages, der nach 10 Tagen den unter den gegebenen Verhältnissen einer 4%igen *NaOH* entsprechenden Wert von 1 bis 1·3 mm betrug.

Sämtliche Versuche wurden bei Zimmertemperatur ausgeführt.

Parallel mit diesem Versuch ging die Behandlung von unter mässiger Spannung befindlichen Ramiefasern.

Die Röntgenuntersuchung dieser Fasern ergab ein besonders klares Diagramm der Hydratzellulose, desgleichen die Fasern des Baumwollgewebes.

Die Versuche zeigen, dass unter Bedingungen, unter denen die Volumsveränderungen, die die Zellulose beim Quellen erfährt, reversibel sind, die Gitterveränderung dies nicht ist.

Die Gitterdehnung der Zellulose bei der Quellung — die, wie sowohl die oben als auch die bereits früher loc. cit. mitgeteilten Tabellen zeigen, bis nur zu einer bestimmten Grenze geht, auch wenn eine mässige Teilchenverkleinerung stattfindet — ist nicht sehr erheblich. Man findet für das Volumen der Elementarzelle bei der nativen Zellulose $684 \cdot 10^{-24}$ cm³, bei Hydratzellulose $706 \cdot 10^{-24}$ cm³. Die entsprechenden spezifischen Gewichte sind 1·58 und 1·52, so dass die Quotienten aus beiden Wertpaaren identisch sind. Die Volumsvergrösserung der Zellulosefaser bei der Merzerisationskonzentration beträgt etwa 140%[1]. Wahrscheinlich lassen sich die Entstehung der Gitteraufweitung[2], so-

[1] G. S. Collins und A. M. Williams, Tex. Inst. **14**, 287 (1923).

[2] Vgl. dazu die Arbeiten von W. Biltz und G. Hüttig über die Ammonikate Lit. Zeitschr. f. anorg. Chemie **130**, 93 (1923). Siehe auch K. Hess, Zeitschr. f. Elektrochemie **31**, 319 (1925).

wie die Aufnahme des Quellungsmittels im Anschluss an Vorstellungen, wie sie K. Fajans[1]) entwickelt hat, in den allgemeinen Grundlagen verständlich machen[2]).

Für die Durchführung der Dispergierungs- und Quellungsversuche habe ich Frl. W. Schulz, für die Röntgenaufnahmen Herrn W. Jancke bestens zu danken!

Zusammenfassung.

1. Es werden einige weitere Beispiele dafür gegeben, dass bei der Dispergierung von nativer Zellulose Hydratzellulose, gekennzeichnet durch das Röntgendiagramm der merzerisierten Zellulose, entsteht.

2. Es wird gezeigt, dass die Gitterveränderungen, die bei der Umwandlung von nativer zu Hydratzellulose stattfinden, unter den Bedingungen nicht reversibel sind, bei denen die Quellung dies ist.

---

[1]) Verh. d. D. Physik. Ges. **21**, 549, 709, 714 (1919); Naturwiss. **9**, 729 (1921).

[2]) R. O. Herzog, Zeitschr. f. Kolloidchemie **39**, 98 (1926).

Über das System Thallium–Antimon.

Von

Tom. Barth.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 31. 3. 27.)

Eine chemische Verbindung von der Form *TlSb* ist schon früher von V. M. Goldschmidt dargestellt. Auf seinen Vorschlag habe ich die Kristallstruktur dieser Verbindung untersucht; eine vorläufige Mitteilung darüber ist bereits veröffentlicht[1]).

Nachdem jetzt eine eingehendere Untersuchung des Systems *Tl—Sb* durchgeführt ist, soll die Kristallart *TlSb* näher beschrieben werden, ferner soll gezeigt werden, dass die von Williams angenommene Verbindung Tl_3Sb nicht existieren dürfte.

Die Anwendung der Röntgenstrahlen in den letzten Jahren bei der Untersuchung von Legierungen ist sehr erfolgreich gewesen. So wurde in vielen Fällen, wo man früher eine kontinuierliche Reihe von Mischkristallen angenommen hatte durch Röntgenuntersuchungen oft eine Mischungslücke nachgewiesen, oder aber eine neue Verbindung aufgedeckt. Zwar kann es oft schwierig sein, zwischen einer chemischen Verbindung und einer festen Lösung zu unterscheiden. — Hier haben in erster Linie Westgren und Phragmén[2]) Bahnbrechendes geleistet. Nach den Definitionen von diesen Forschern werden die „idealen" festen Lösungen dadurch charakterisiert, dass ihre sämtlichen Atome strukturell gleichwertig sind, und die „idealen" chemischen Verbindungen dadurch, dass strukturell gleichwertige Atome auch chemisch identisch sind.

Auch sei an dieser Stelle die zusammenfassende Arbeit von van Liempt[3]) über Metallpaare, die untereinander eine kontinuierliche Reihe von Mischkristallen bilden, zu erwähnen, wo auch ausführliche Literaturhinweise zu finden sind.

---

1) In V. M. Goldschmidts Geochem. Verteilungsgesetze VII und VIII, Vid. Akad. Skr. 1926, Nr. 2 und 8.

2) Kolloidzeitschr. **36**, 86 (1925) und Phil. Mag. **1**, 311 (1925).

3) Rec. Trav. Chem. d. Pays-Bas **45**, 203 (1926).

Über die von mir untersuchten Legierungen sei folgendes mitgeteilt.

Die Legierung der Zusammensetzung $1\,Tl\,.\,3\,Sb$ zeigte sich unter dem Mikroskop aus zwei Phasen zu bestehen: Viele drei- und viereckige kleine Antimonkristalle, in einer optisch isotropen Grundmasse[1]). Ein Röntgendiagramm dieser Legierung zeigte mit grosser Deutlichkeit die Reflexionslinien des Antimons und daneben auch einige schwache Linien, die weder vom Antimon noch vom Thallium zu stammen schienen, jedoch von der unten beschriebenen Kristallart β.

Die Legierung der Zusammensetzung $1\,Tl\,.\,1\,Sb$ zeigte unter dem Mikroskop nur wenige der charakteristischen Antimonkristalle, der grösste Teil des Präparats bestand aus einer homogenen Masse, die als Kristallart β bezeichnet werden soll.

Die Legierung $5\,Tl\,.\,3\,Sb$ zeigte sich unter dem Mikroskop als fast homogen, und die Legierung $11\,Tl\,.\,5\,Sb$ war ganz homogen, und bestand nur aus der erwähnten einfachbrechenden Grundmasse (Kristallart β). Die Röntgendiagramme dieser beiden Legierungen zeigten nur Linien der Kristallart β und keine der Linien des Antimons oder des Thalliums.

Auch die Legierung $23\,Tl\,.\,9\,Sb$ ergab dasselbe Röntgendiagramm. Unter dem Mikroskop zeigte es sich aber, dass diese Legierung wieder aus zwei festen Phasen bestand: die isotrope Kristallart β und eine thalliumähnliche Kristallart, die innig mit der anderen gemischt war.

Die Legierung $3\,Tl\,.\,1\,Sb$ zeigte nur die thalliumähnliche Kristallart, und ein Röntgendiagramm zeigte sämtliche Linien des Thalliums[2]).

Wegen der im Verhältnis zum reinen Thallium veränderten Achsengrössen dieser Kristallart, bedingt durch die isomorphe Vertretung des Thalliums durch den Antimon, erleiden aber die verschiedenen Reflexionslinien des Mischkristalls, verglichen mit denen des reinen Thalliums, eine grössere oder kleinere relative Verschiebung.

Es ist hierdurch eindeutig gezeigt, dass im System $TlSb$ bei etwa 30 Molproz. Sb eine neue Kristallart, β, auftritt, deren Struktur in keiner Beziehung zu denen der Komponenten steht. Dieser Verbindung mit

[1]) Die Methoden bei diesen mikroskopischen Untersuchungen waren die im Lehrbuch von H. Schneiderhöhn beschriebenen: Anleitung zur mikroskopischen Bestimmung und Untersuchung von Erzen und Aufbereitungsprodukten. Selbstverlag d. Ges. Deutscher Metallhütten und Bergleute, Berlin 1922.

[2]) Wahrscheinlich kommt in diesem Systeme auch eine reguläre flächenzentrierte Kristallart vor, analog einer von Professor V. M. Goldschmidt nachgewiesenen regulär flächenzentrierten Kristallart des Thalliums, welche er in Mischkristallen $90\%\ Tl\ 10\%\ Bi$ erhalten hat. Die Beschreibung des Systems Tl—Bi wird demnächst durch Professor Goldschmidt und mich erfolgen.

30% *Sb* entspricht aber offenbar keine stöchiometrische Zusammensetzung zwischen *Tl* und *Sb*.

Die älteren thermischen Analysen geben leider keine Anhaltspunkte über die Natur dieses Stoffes. Nach Williams[1]) zeigt die Schmelzkurve ein einfaches Eutektikum bei etwa 29 Molproz. *Sb*, während aber bei einer Temperatur von 187°, welche 8° unterhalb der Temperatur des Eutektikums liegt, eine Verbindung von der vermutlichen Zusammensetzung $SbTl_3$ sich bildet.

Bei der genauen Ausmessung und Berechnung der Filme von der homogenen Legierung stellte es sich heraus, dass sich die Reflexionslinien durch die Annahme einer kubischen Atomanordnung restlos erklären liessen, und zwar wurde die Kantenlänge des Elementarwürfels zu $a_0 = 3{\cdot}86 \cdot 10^{-8}$ **cm** bestimmt. Die weitere Berechnung zeigt nun, dass unter Annahme von einem Atom *Tl* und einem Atom *Sb* im Elementarwürfel die berechnete Dichte mit der experimentell ermittelten fast übereinstimmt, und wenn man in Übereinstimmung mit der wahren chemischen Zusammensetzung der homogenen Legierung damit rechnet, dass im Elementarwürfel ein Atom *Tl* und ein „Atom" *Sb* mit 38% *Tl* in fester Lösung sich befinden, erhält man die berechnete Dichte: $D_{\text{ber.}} = 10{\cdot}72$. Die beobachtete Dichte ist: $D_{\text{beob.}} = 10{\cdot}66$.

Durch Berechnung der Intensitäten zeigte sich ferner, dass die zwei Atomarten, zwei einander zentrierende, einfache, kubische Gitter bilden müssen (*CsCl*-Struktur).

Um eine Übersicht über diese Tatsachen zu erhalten, ist das System in Fig. 1 graphisch gezeichnet. Der Gang der Schmelzkurve ist der Arbeit von Williams[2]) entnommen. Wie ersichtlich, kann die von Williams angedeutete Verbindung Tl_3Sb nach meinen Daten nicht existieren.

Dagegen haben wir nach meinen Strukturdaten entweder einen Fall von Isodimorphie, wobei zweihypothetische, körperzentrierte, reguläre Kristallarten von *Tl* und *Sb* miteinander Mischkristalle bilden, oder aber es muss die Verbindung *TlSb* mit etwa 38 Atomproz. *TlTl* in fester Lösung vorliegen. Dieser Stoff stellt also einen Mischkristall von *TlSb* und *Tl* dar. Dieser Mischkristall ist aber nur innerhalb eines ganz kleinen Intervalls bei etwa 70 Molproz. *Tl* existenzfähig. Er bildet nämlich eine mit Thallium fast gesättigte feste Lösung; denn, wenn noch mehr Thallium aufgenommen wird, bildet sich ein neuer in der

[1]) R. Williams, Zeitschr. f. anorg. Chemie **50**, 129 (1906).
[2]) Loc. cit.

Thalliumstruktur kristallisierender Mischkristall[1]) und andererseits, wenn der Gehalt an Antimon steigt, wird der Mischkristall wenigstens bei gewöhnlicher Temperatur überhaupt nicht existenzfähig, es bilden sich statt dessen zwei Kristallarten, eine mit Antimonstruktur und eine mit Caesiumchloridstruktur.

Es sei hier erwähnt, dass eine ganz ähnliche Erscheinung im System *CuZn* von Westgren und Phragmén[2]) beobachtet worden ist. Nach ihnen ist die Verbindung *CuZn* (β-Messing) nicht in reinem Zustand existenzfähig; um ein homogenes und bei gewöhnlicher Temperatur stabiles β-Messing zu erhalten, ist es notwendig, dass etwas Kupfer in das *CuZn* aufgelöst wird.

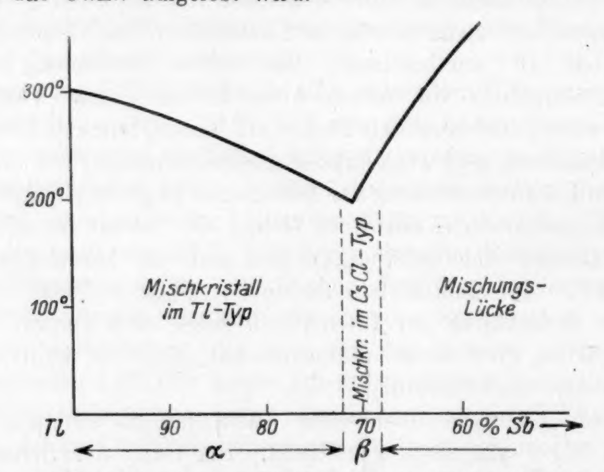


Fig. 1. Die im System *Tl—Sb* auftretenden Kristallarten.

Im Vorangehenden habe ich die Legierung 11 *Tl* . 5 *Sb* als Mischkristall gedeutet. Es hat sich früher oft als schwierig erwiesen, eine eindeutige Definition der intermetallischen Verbindungen zu erhalten, nachdem wir aber die Anwendung der Röntgenstrahlen kennen gelernt haben, braucht man nicht mehr neue Theorien aufzustellen, um die Natur der Legierungen erklären zu können.

Nach den erwähnten Definitionen von Westgren und Phragmén

[1]) Ob der antimonreiche Mischkristall von Thalliumtypus und der thalliumreiche Mischkristall von Caesiumchloridtypus aneinander grenzen, oder aber ob eine Mischungslücke vorliegt, konnte nicht sichergestellt werden. Jedenfalls muss die Lücke sehr klein sein, denn schon bei 75% *Tl* kann man auf dem Röntgendiagramm keine der Linien des Caesiumchloridtyps sehen.

[2]) Phil. Mag. **1**, 311 (1925).

muss das hypothetische reine *TlSb* als eine chemische Verbindung gedeutet werden. Diese Verbindung ist aber in reinem Zustand nicht bestandfähig, wohl jedoch imstande, mit dem Thallium bestandfähige Mischkristalle zu bilden.

Tabelle 1. I. Der antimonreichste Mischkristall von *TlSb* und *Tl*, etwa 31 Molproz. *Sb*. II. Der thalliumreichste Mischkristall von *TlSb* und *Tl*, etwa 28 Molproz. *Sb*. (Kupferstrahlung: $CuK\alpha$ = 1·539 Å; Effektiver Kameradurchmesser 57·60 mm.)

Glanzwinkel φ in Grad		$10^5 \cdot \sin^2\varphi = \Sigma h^2 \cdot q$		Indizes
I	II	I	II	
14·60	14·52	—	—	β 110
16·48	16·37	2 · 4005	2 · 3972	110
21·20	21·09	—	—	β 200
23·63	23·50	4 · 4006	4 · 3966	200
26·20	26·05	—	—	β 211
29·28	29·21	6 · 3987	6 · 3970	211
30·70	30·52	—	—	β 220
34·46	34·25	8 · 4003	8 · 3959	220
39·22	39·09	10 · 3998	10 · 3976	310
42·35	42·19	—	—	β 321
43·87	43·61	12 · 4003	12 · 3970	222
48·38	48·12	14 · 3993	14 · 3960	321
53·13		16 · 4000	—	400
58·10	57·73	18 · 4004	18 · 3972	330, 411

Für I: a_0 = 3·85 Å; für II: a_0 = 3·86 Å.

Tabelle 1 enthält die beobachteten und berechneten Röntgenreflexionslinien zweier Mischkristalle des *CsCl*-Typus. Die Kolonne I gibt die Reflexionen des bei gewöhnlicher Temperatur mit Antimon im Gleichgewicht vorhandenen Mischkristalls und die Kolonne II die Reflexionen des mit Thallium gesättigten Mischkristalls. Als Strahlungsquelle diente eine Hadding-Siegbahnsche Metallröntgenröhre. Um eine genaue Bestimmung der Glanzwinkel zu erhalten, wurden die Legierungen bei diesen Aufnahmen mit etwas Steinsalz gemischt, wobei die Reflexionen des Steinsalzes als Referenzlinien dienten. Betreffs des genauen Vorgehens bei den Aufnahmen und den Berechnungen der Filme sei auf frühere Arbeiten verwiesen[1]).

Tabelle 2 enthält die beobachteten und berechneten Intensitäten für *TlSb* verglichen mit denen für *TlJ* und *TlBr*. Die Verbindungen *TlJ* und *TlBr* sind hier zum Vergleich herangezogen, da sie ebenfalls

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **117**, 478 (1925).

Tabelle 2. Beobachtete und berechnete Intensitäten der Reflexionslinien von *TlSb*, *TlJ* und *TlBr*.

Indizes	*TlSb* mit 38% Tl_2 in fester Lösung		*TlJ*		*TlBr*	
	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.
100	—	0·1	—	0·5	1	1·5
110	10	10	10	10	10	10
111	—	0·0	—	0·2	1	0·6
200	3	3	3	3	4	3
210	—	0·1	—	0·4	2	1·2
211	6	7	8	7	10	6
220	4	3	4	3	5	3
221, 300	—	0·0	—	0·2	2	0·6
310	5	4	6	4	7	4
311	—	0·0	—	0·2	1	0·6
222	1	1	1	1	2	1
320	—	0·0	—	0·2	1	0·5
321	8	6	8	6	10	6
400	1 ÷	0·7	1 ÷	0·7	2	0·7
322, 410	—	0·0	—	0·2	2	0·6
430, 411	3	4	6	4	10	4

kubisch körperzentriert kristallisieren[1]) und die eine Komponente dieselbe ist. Die Intensitäten sind für ein kubisch körperzentriertes Gitter, Raumgruppe (1a, 1b) (Bezeichnungsart Wyckoffs), ausgerechnet. Für die Berechnung der Intensitäten wurde die übliche Formel $J = \frac{(A^2 + B^2) \cdot S}{\Sigma h^2}$ zugrunde gelegt. Indem von dem Polarisationsfaktor abgesehen wurde.

Für die Raumgruppe nimmt der Strukturfaktor die Form $(A + 0)^2$ an. Ist ferner die Summe der Indizes der reflektierenden Fläche eine ungerade Zahl, erhält man $A = N_1 - N_2$, ist die Summe eine gerade Zahl $A = N_1 + N_2$, wo unter N_1 und N_2 die Elektronenzahlen der betreffenden Atome (bzw. Ionen) zu verstehen sind. Aus der Tatsache, dass in einem Falle die Summe, im anderen Falle die Differenz der Elektronenzahlen als Quadrat in den Strukturfaktor hineingeht, ist es einleuchtend, dass das Reflexionsvermögen der Flächen mit ungerader Summe der Indizes immer schwächer wird als das derjenigen Flächen mit gerader Summe.

[1]) *TlBr* ist von G. Lunde, Zeitschr. f. physik. Chemie **117**, 51 (1925), röntgenographisch und die kubische Modifikation von *TlJ* von T. Barth und G. Lunde, Zeitschr. f. physik. Chemie **122**, 293 (1926), untersucht worden.

Das Verhältnis zwischen den Reflexionsintensitäten dieser zwei Arten von Flächen lässt sich dieser einfachen Form des Strukturfaktors wegen durch den Quotienten der Elektronenzahlen der zwei Arten von Atomen (Ionen), die im betreffenden Falle den Kristall aufbauen, eindeutig feststellen. Diese relative Intensität der Flächen mit ungerader Summe der Indizes ist nämlich, ceteris paribus: $J = \frac{(N_1 - N_2)^2}{(N_1 + N_2)^2}$, und wenn der Quotient der Elektronenzahlen $\frac{N_2}{N_1} = x$ gesetzt wird, erhält man: $J = \frac{(1-x)^2}{(1+x)^2}$. Diese Funktion ist in Fig. 2 graphisch dargestellt.

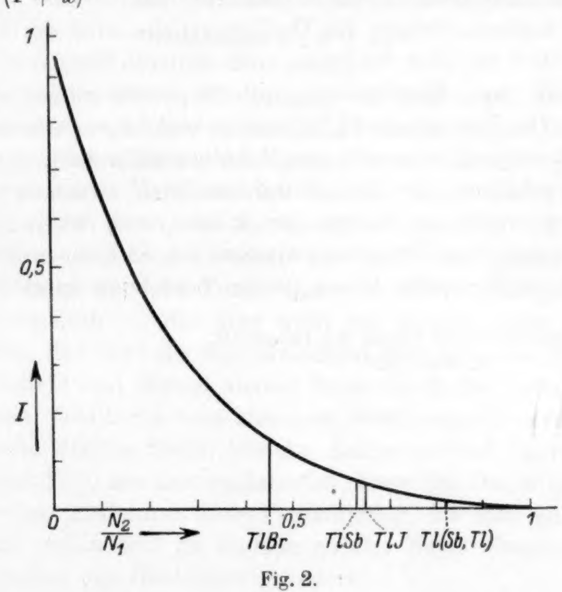


Fig. 2.

Bei Thalliumbromür, wo dieser Quotient der Elektronenzahlen $\frac{36}{80} = 0{\cdot}45$ beträgt, sind die Intensitäten der reflektierenden Flächen mit ungerader Summe der Indizes bereits sehr schwach (vgl. Tabelle 2) und bei Thalliumjodür, wo dieser Quotient $\frac{54}{80} = 0{\cdot}65$ beträgt, konnten die Linien dieser Flächen nicht beobachtet werden, obwohl ein ausserordentlich gut durchexponierter Film zur Verfügung stand. Der Elektronenquotient für *TlSb* mit 38% Tl_2 in fester Lösung beträgt 0·82, und es ist demnach gänzlich ausgeschlossen, dass die fraglichen Reflexionslinien bei diesem Kristall auftreten können.

Jedenfalls steht die Tatsache, dass die Reflexionslinien der Flächen mit ungerader Summe der Indizes auf dem Film von *TlSb* nicht gefunden wurden, nicht im Widerspruch mit der Annahme einer wahren Verbindung *TlSb* mit Caesiumchloridstruktur.

Zusammenfassung.

Die in reinem Zustande (wenigstens bei gewöhnlicher Temperatur) nicht existenzfähige Verbindung *TlSb* wird durch Auflösen von etwa 38 Molproz. Tl_2 stabil und kristallisiert im *CsCl*-Typus mit der Kantenlänge des Elementarwürfels $a_0 = 3{\cdot}85 \cdot 10^{-8}$ cm.

Durch weiteres Steigen des Thalliumgehalts wird der Kantenlänge $a_0 = 3{\cdot}86 \cdot 10^{-8}$ cm, aber bei einem noch weiteren Steigen des Thalliumgehalts erhält man Mischkristalle mit der Struktur des metallischen Thalliums. Die Verbindung Tl_3Sb scheint nicht zu existieren. Für die Caesiumchloridstruktur wurde eine Funktion aufgestellt, nach welcher man das Verhältnis der Reflexionsintensitäten zwischen denjenigen Flächen mit ungerader Summe der Indizes und denen mit gerader Summe nur aus dem Verhältnis zwischen den Elektronenzahlen für die den Kristall aufbauenden Atome (Ionen) berechnen kann.

Oslo, Mineralogisches Institut der Universität.
18. März 1927.

Die Oberflächenspannung wässeriger Lösungen von Mono-, Di- und Triäthylamin.

Von

Alfred Schnell.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physik. Chemie u. Elektrochemie, Berlin-Dahlem.)

(Eingegangen am 6. 4. 27.)

Um die kapillaraktiven Wirkungen von Mono-, Di- und Triäthylamin miteinander vergleichen zu können, bestimmte ich die Oberflächenspannung σ dyn/cm wässeriger Lösungen dieser Basen von verschiedener Konzentration c Mol/Liter. Ich benutzte dazu Cantors „Abreissmethode“ [1]) in der Form, die ihr Lenard [2]) gegeben. Sie hat sich dabei allerdings aus zwei Gründen als nicht sehr genau erwiesen. Einmal misst man nur die Temperatur der Gesamtflüssigkeit — einfach thermometrisch —, die aber wohl um einiges höher ist als die des Häutchens, das man an dem Messdraht (hier von etwa 2 cm Länge) aus ihr hochzieht und dessen kleiner Masse durch die Verdampfung an seiner grossen Oberfläche eine ziemliche Wärmemenge entzogen wird. Wenn so leichtflüchtige Stoffe, wie die Amine es sind (Siedepunkt von Monoäthylamin 19°), aus ihm verdampfen, kann der Fehler beträchtlich sein. Ausserdem wird durch diese Verdampfung, die man an Schlierenbildung direkt sehen und an Zuckungen des Bügels bemerken kann, die Konzentration des Häutchens geändert.

Zufällig musste die Untersuchung noch an heissen Sommertagen bei einer Zimmertemperatur von über 24° ausgeführt werden. Die Schalen mit den Flüssigkeiten standen in etwas grösseren auf Eis; ihre Temperaturen bewegten sich zwischen 4° und 6°. In Anbetracht der übrigen Ungenauigkeiten begnügte ich mich, die Konzentrationen der Lösungen zu bestimmen, indem ich bei 0° gemessene Volumina von Amin und Wasser zusammengab; ihre spez. Gewichte bestimmte ich durch Wägen eines Tauchkörpers in ihnen gleich an der Torsionswage, mit der der Bügel mit dem Messdraht gewogen wurde. Wage

---

1) M. Cantor, Wied. Ann. **47**, 399 (1892).

2) Ann. d. Physik **74**, 381 (1924).

und Bügel waren von Hartmann & Braun bezogen, die Substanzen waren reine Präparate von Kahlbaum.

Tabelle 1.
Monoäthylamin

c	σ_c beob.	σ_c ber.
0	74·7	—
1·50	57·3	60·4
2·66	50·4	53·4
5·74	42·1	41·7
8·38	35·1	35·1
10·4	31·1	31·2
13·6	25·8	26·1
15·7	21·9	(23·3)
(100 %)		

Tabelle 2.
Diäthylamin.

c	σ_c beob.	σ_c ber.
0	74·7	—
0·240	58·1	60·9
0·466	53·5	54·7
0·905	47·4	47·2
1·17	44·2	44·3
1·68	40·7	39·9
2·78	33·6	33·8
5·25	30·1	(25·3)
9·75	22·1	(17·2)
(100 %)		

Tabelle 3.
Triäthylamin.

c	σ_c beob.	σ_c ber.
0	74·7	—
0·0355	59·2	60·9
0·0720	54·0	55·2
0·178	46·9	47·1
0·350	41·2	40·8
0·614	36·1	35·4
0·875	32·0	32·0
1·25	28·6	28·6
2·21	26·3	(22·8)
3·83	25·3	(17·5)
7·20	22·2	(11·3)
(100 %)		

In den ersten beiden Spalten der Tabellen 1 bis 3 sind die beobachteten σ_c- und c-Werte eingetragen. Es ist zu erwarten, dass sie sich durch die von Szyszkowski[1]) gefundene Gleichung

$$\frac{\sigma_0 - \sigma_c}{\sigma_0} = \mathfrak{b} \cdot \ln\left(1 + \frac{c}{\mathfrak{c}}\right) \qquad (1)$$

wiedergeben lassen. In der dritten Spalte sind die σ_c-Werte verzeichnet, die man mit dieser Gleichung berechnet, wenn man

für Monoäthylamin $\mathfrak{b} = 0{\cdot}286$ und $\mathfrak{c} = 1{\cdot}56$,
„ Diäthylamin $\mathfrak{b} = 0{\cdot}179$ und $\mathfrak{c} = 0{\cdot}134$,
„ Triäthylamin $\mathfrak{b} = 0{\cdot}132$ und $\mathfrak{c} = 0{\cdot}0116$ setzt.

Bei höheren Konzentrationen stimmen die berechneten σ_c mit den beobachteten meist gut überein und die Szyszkowskische Gleichung gilt sogar noch, wenn die Oberflächenspannung der Lösung der des reinen Amins schon fast gleich geworden ist, die Oberflächenschicht also fast nur noch aus reinem Amin besteht; sie scheint solange zu gelten, als die Flüssigkeit in Masse verdünnt ist.

Dass bei den kleinsten Konzentrationen σ anscheinend stärker erniedrigt wird, als Gleichung (1) verlangt, und dies am ausgeprägtesten bei Monoäthylamin, dürfte auf den erwähnten systematischen Versuchsfehlern beruhen, indem erst bei etwas höheren Konzentrationen die Verdampfung das Häutchen merklich gegenüber der Gesamtflüssigkeit

[1]) eitschr. f. physik. Chemie **64**, 385 (1908).

abkühlt, und dies bei Monoäthylamin am stärksten. Für diese Deutung spricht auch, dass die σ_c-Werte, die Morgan und Egloff[1]) durch Bestimmung des Tropfengewichtes, unter sorgfältiger Vermeidung dieser Verdampfungsfehler, bei Triäthylaminlösungen von 0° fanden, sich bis zu den kleinsten Konzentrationen gut durch obige $\mathfrak{b}$- und $\mathfrak{c}$-Werte wiedergeben lassen, die sich doch eigentlich für Lösungen von etwa 5° ergaben. Aus dem Material von Morgan und Egloff kann man aber auch die σ_c für Lösungen von 5° recht genau interpolieren, und diese lassen sich ebenfalls bis zu den kleinsten Konzentrationen gut durch die Szyszkowskische Formel wiedergeben, wenn man $\mathfrak{b}$ wie oben zu 0·132, aber $\mathfrak{c}$ zu 0·0100 annimmt.

Um gewisse, später abzuleitende Beziehungen der Konstanten $\mathfrak{b}$ und $\mathfrak{c}$ verständlich zu machen, muss kurz auf ihre Bedeutung eingegangen werden, die Langmuir[2]) zuerst aufgeklärt hat. Seine Betrachtung lässt sich folgendermassen etwas allgemeiner durchführen, so dass sie nicht nur für unendlich kleine, sondern für beliebige c gilt. Langmuir kombiniert die Szyszkowskische mit der Gibbsschen Gleichung $\mathfrak{a} = -\frac{c}{RT}\cdot\frac{d\sigma}{dc}$, wo $\mathfrak{a}$ die pro Quadratzentimeter adsorbierte Anzahl Mole bedeutet, und erhält so

$$\mathfrak{a} = \mathfrak{a}_\infty \cdot \frac{c}{c+\mathfrak{c}}; \tag{2}$$

hier stellt
$$\mathfrak{a}_\infty = \frac{\mathfrak{b}\cdot\sigma_0}{RT} \tag{3}$$

die bei $c = \infty$ adsorbierte Menge $\mathfrak{a}$ dar, die mit der bei der Sättigungskonzentration adsorbierten fast identisch ist. Da man bei wässerigen Lösungen der hier betrachteten Art die Adsorptionsschicht als monomolekular annehmen kann, ist somit der Querschnitt eines Moleküls

$$q = \frac{1}{\mathfrak{a}_\infty \cdot 6{\cdot}06 \cdot 10^{23}} = \frac{RT}{\mathfrak{b}\cdot\sigma_0\cdot 6{\cdot}06\cdot 10^{23}}. \tag{4}$$

Damit ist die Bedeutung der Konstante $\mathfrak{b}$ aufgeklärt. Die Konstante $\mathfrak{c}$, die das eigentliche Mass der Kapillaraktivität abgibt, führt Langmuir auf die Arbeit λ_m zurück, die man bei der Adsorption von 1 Mol eines Stoffes gewinnt; die Anzahl seiner CH_2-Gruppen seien durch Indizes bezeichnet. Sie ist mit Hilfe von Gleichung (2)

$$\lambda_m = RT\cdot\ln\frac{\mathfrak{a}}{c\cdot\mathfrak{d}_m} = RT\cdot\ln\frac{\mathfrak{a}_{\infty m}}{\mathfrak{d}_m\cdot(c+\mathfrak{c}_m)}. \tag{5}$$

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **38**, 844 (1916).
[2]) Journ. Amer. Chem. Soc. **39**, 1848 (1917).

δ bedeutet die Dicke der Adsorptionsschicht bzw. die zu q senkrechte Länge eines Moleküls. Betrachtet man nun von zwei durch m und $m+1$ gekennzeichneten Stoffen zwei Lösungen, die die gleichen relativen Mengen adsorbiert haben, bei denen also $\frac{\mathfrak{a}_m}{\mathfrak{a}_{\infty m}} = \frac{\mathfrak{a}_{(m+1)}}{\mathfrak{a}_{\infty(m+1)}}$, so müssen sich nach Gleichung (2) ihre Konzentrationen wie ihre $\mathfrak{c}$-Konstanten verhalten; setzt man etwa $\frac{c_m}{\mathfrak{c}_m} = \frac{c_{(m+1)}}{\mathfrak{c}_{(m+1)}} = p$, so wird aus Gleichung (5)

$$\lambda_m = RT \cdot \ln \frac{\mathfrak{a}_{\infty m}}{\delta_m \cdot \mathfrak{c}_m \cdot (p+1)},$$

und während Langmuir nur den Fall $c = 0$ bzw. $p = 0$ weiter behandelte, ergibt sich daraus allgemein für beliebige Konzentrationen

$$\lambda_{(m+1)} - \lambda_m = RT \cdot \ln \frac{\mathfrak{a}_{\infty(m+1)} \cdot \delta_m \cdot \mathfrak{c}_m}{\mathfrak{a}_{\infty m} \cdot \delta_{(m+1)} \cdot \mathfrak{c}_{(m+1)}}. \quad (6)$$

Dieses Resultat wird auch durch die etwas andere Betrachtungsweise Volmers[1]) nicht berührt.

Gleichung (6) erklärt die Traubesche Regel, welche bekanntlich besagt, dass in einer homologen Reihe $\frac{\mathfrak{c}_m}{\mathfrak{c}_{(m+1)}}$ konstant und etwa gleich 3·4 ist: da homologe Stoffe etwa das gleiche $\mathfrak{b}$ und damit $\mathfrak{a}_\infty$ besitzen, so ist, falls sie auch das gleiche δ besitzen, was Langmuir annimmt, $RT \cdot \ln 3{\cdot}4$ die bei der Adsorption einer CH_2-Gruppe pro Mol gewonnene Arbeit; sie ist unabhängig von der Anzahl CH_2-Gruppen, die sich schon im Molekül befinden, wenn nur die Molekularvolumina der verglichenen Stoffe gleich sind: $\delta_m \cdot q_m = \delta_{(m+1)} \cdot q_{(m+1)}$, oder, nach Gleichung (4):

$$\frac{\delta_m}{\mathfrak{a}_{\infty m}} = \frac{\delta_{(m+1)}}{\mathfrak{a}_{\infty(m+1)}}.$$

Dass diese Arbeit auch von der Konzentration der Lösung nicht abhängt, lässt sich übrigens schwer mit Langmuirs Ansicht vereinen, dass die Kohlenwasserstoffketten der adsorbierten Moleküle einfacher aliphatischer Säuren oder Alkohole bei den kleinsten Konzentrationen flach auf dem Wasser liegen, sich bei steigenden Konzentrationen dann erheben und schliesslich senkrecht auf ihr stehen. Die Traubesche Regel verlangt nach seiner Erklärung aber auch nur, dass alle CH_2-Gruppen in derselben Weise in der Oberflächenschicht angeordnet sind, sagt aber nicht, in welcher.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **115**, 253 (1925).

Während nun sonst in homologen Reihen die $\mathfrak{b}$-Werte angenähert gleich zu sein scheinen, sind sie für Mono-, Di- und Triäthylamin recht verschieden, gestatten aber, über das δ dieser Stoffe näheres auszusagen. Sie verhalten sich nämlich wie 1 : 1·36 : 2·17; das ist genau umgekehrt, wie die aus Molekulargewicht und spez. Gewicht bei 4° berechneten Molekularvolumina der reinen Amine, die sich verhalten wie

$$\frac{101\cdot13}{0\cdot7426} : \frac{73\cdot10}{0\cdot7226} : \frac{45\cdot06}{0\cdot7013} = 1 : 1\cdot346 : 2\cdot120.$$

Da die $\mathfrak{b}$ nach Gleichung (4) aber auch umgekehrt proportional dem Querschnitt q der Moleküle sind, müssen die drei Amine dasselbe δ haben. Das lässt sich gut mit dem klassischen Tetraedermodell von Triäthylamin vereinen; der Stickstoff wird dem Wasser zugewandt sein, während die Kohlenwasserstoffketten unter bestimmtem Winkel von dessen Oberfläche wegweisen; dieser Winkel wird nicht geändert, wenn eine C_2H_5-Gruppe durch ein H ersetzt wird. Genaueres lässt sich nicht ohne weiteres aus den Zahlen aussagen; doch ist es immerhin bemerkenswert, dass der Querschnitt des Diäthylaminmoleküls nicht ganz zwei Drittel, der des Monoäthylaminmoleküls aber fast die Hälfte des Querschnitts des Triäthylaminmoleküls beträgt.

Gilt die Traubesche Regel für die drei Amine, so sollte der Quotient ihrer $\mathfrak{c}$-Konstanten etwa $3\cdot4^2$ sein, da eine C_2H_4-Gruppe zwei CH_2-Gruppen äquivalent ist. Tatsächlich findet sich:

$$\frac{1\cdot56}{0\cdot134} = 3\cdot41^2 \quad \text{und} \quad \frac{0\cdot134}{0\cdot0116} = 3\cdot40^2.$$

Das passt gut zu den Werten 3·42 und 3·28, die Frumkin[1]) bei Messungen der Oberflächenpotentiale der wässerigen Aminlösungen für einen dem Traubeschen analogen Koeffizienten fand.

Bisher wurde die Traubesche Regel nur in homologen Reihen nachgewiesen, in denen zum mindesten zwei aufeinanderfolgende Glieder etwa dasselbe Molekularvolumen hatten. Dass auch bei den Aminen mit ihren verschiedenen Molekularvolumina der fragliche Koeffizient gerade 3·4 ist, kann Zufall sein. Es kann aber auch bedeuten, dass auch hier die Adsorptionsenergie einer CH_2-Gruppe pro Mol $RT \cdot \ln 3\cdot4$ ist, dass also alle CH_2-Gruppen in derselben Weise angeordnet sind, und auch in derselben Weise, wie bei den einfachen aliphatischen Säuren und Alkoholen, und dass dann

$$\lambda_{(m+2)} - \lambda_m - RT \cdot \ln \frac{\mathfrak{c}_m}{\mathfrak{c}_{(m+2)}} = RT \cdot \ln \frac{\mathfrak{a}_{\infty(m+2)}}{\mathfrak{a}_{\infty m}}$$

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **111**, 190 (1924).

eine nur durch die Volumänderung bedingte Energieänderung darstellt. Dass ich genau 3·40 finde, ist selbstredend Zufall; aber es liegt weit ausserhalb der Versuchsfehler, dass etwa $\frac{c_m \cdot a_{\infty (m+2)}}{c_{(m+2)} \cdot a_{\infty m}} = 3{\cdot}4^2$ wäre.

Zusammenfassung.

Es wurde die Oberflächenspannung wässeriger Lösungen von Mono-, Di- und Triäthylamin gemessen.

Aus den Ergebnissen muss man schliessen, dass die Moleküle der drei Amine dieselbe Länge in einer bestimmten Richtung besitzen.

Die Traubesche Regel bewährt sich sehr gut, obwohl der Querschnitt der Moleküle der drei Amine verschieden ist. Es wurde untersucht, was dies bedeutet, und dabei gezeigt, dass Langmuirs Erklärung der Traubeschen Regel für Lösungen beliebiger Konzentration gilt.

Herrn Prof. Freundlich, der mich zu dieser Arbeit anregte und sie mit eingehendem Interesse verfolgte, fühle ich mich hierfür zu grossem Dank verpflichtet.

[1] Anmerkung bei der Korrektur: Gleichung (2) unterscheidet sich vom Henryschen Gesetz nur durch eine Volumkorrektur. Man könnte diese bei der Berechnung der Absorptionsarbeit berücksichtigen und statt (5) setzen:

$$\lambda' = RT \cdot \ln \frac{a}{c \cdot \delta} \cdot \frac{a_\infty}{(a_\infty - a)} = RT \cdot \ln \frac{\delta \cdot c}{a_\infty}.$$

Damit wäre die Konzentrationsabhängigkeit von λ' selbst bewiesen. Indes ist diese Fassung nicht mehr mit Volmers Betrachtung zu vereinen.

Bücherschau.

Handbuch der Physik. Unter redaktioneller Mitwirkung von R. Grammel, F. Henning, H. Konen, H. Thirring, F. Trendelenburg, W. Westphal herausgegeben von H. Geiger und K. Scheel.

Band I: Geschichte der Physik. Vorlesungstechnik. Bearbeitet von E. Hoppe, A. Lambertz, R. Mecke, K. Scheel, H. Timerding. Redigiert von Karl Scheel. VIII + 404 Seiten mit 162 Abbildungen. Julius Springer, Berlin 1926. M. 31,50, geb. M. 33,60.

Band II: Elementare Einheiten und ihre Messung. Bearbeitet von A. Berroth, C. Cranz, H. Ebert, W. Felgentraeger, F. Göpel, F. Henning, W. Jaeger, V. v. Niesiolowski-Gawin, K. Scheel, W. Schmundt, J. Wallot. Redigiert von Karl Scheel. VIII + 522 Seiten mit 297 Abbildungen. Julius Springer, Berlin 1926. M. 39,60, geb. M. 42,—.

4 Bände bilden sozusagen die Einleitung des 24bändigen Monumentalwerkes. Davon enthalten die vorliegenden beiden ersten im wesentlichen: Geschichte, Vorlesungstechnik, Elementare Einheiten und ihre Messung. Die folgenden beiden sollen die mathematischen Hilfsmittel und die allgemeinen Grundlagen der Physik bringen.

Die Geschichte der Physik von Hoppe führt den Leser von den ältesten Zeiten bis 1895, d. h. bis an die Schwelle der neuesten Physik. Für den Abschluss mit diesem Zeitpunkt mag sich manches anführen lassen. Trotzdem scheint mir, dass eine zusammenfassende knappe historische Übersicht über die zahlreichen heute bereits „klassisch" gewordenen Ergebnisse der folgenden Jahrzehnte nicht geschadet hätte. Dies um so mehr, als die Darstellung im Ganzen als mustergültig zu bezeichnen ist: überall kritisch, gründlich und originell. Besonders wertvoll sind die vielen Literaturangaben. Vermissen wird mancher nur ein ausführliches Namenregister, das, wie wohl auch sonst im Handbuch, hier doppelt schwer entbehrt wird.

Meckes und Lambertz' „Vorlesungstechnik" hat als Grundlage ein Vorlesungsbuch von H. Konen. Sie enthält neben vielem Bekannten auch eine grosse Anzahl neuer und vielfach sicher sehr eindrucksvoller Experimente, daneben eine Auswahl von Formeln und Zahlentafeln. Ein paar Kleinigkeiten, die mir verbesserungsbedürftig erscheinen, seien erwähnt: konsequentere Unterscheidung zwischen „Dichte" und „spezifischem Gewicht"; Druckänderung bei Querschnittsänderung strömender Flüssigkeit als Grundlage zum Verständnis des aerodynamischen Paradoxons; beim Luftwiderstand eine moderne Polarkurve für eine Tragfläche; Einführung der Dimensionen. Das Wort „Wärmeübergang", das hier als Kapitelüberschrift für alle Wärmeleitungs- usw. Vorgänge gewählt ist, ist in der technischen Physik für einen speziellen Fall reserviert (vgl. Band X!).

Ausserdem enthält der erste Band noch einen Überblick über die physikalische Literatur von Scheel und eine interessante Abhandlung von Timerding über „Forschung und Unterricht".

An der Spitze des zweiten Bandes steht eine Abhandlung von Wallot über Dimensionen, Einheiten, Masssysteme, in der der Verfasser zum grossen Teil seine eigenen

früheren Untersuchungen verarbeitet und erweitert hat. Neben den entschieden interessanten theoretischen Ausführungen hätten wir der praktischen Anwendung der „Dimensionsbetrachtungen“ gern etwas mehr Raum gegönnt.

Das übrige Buch ist der „messenden Mechanik“ gewidmet und enthält ausserordentlich viel wertvolles Material: Zunächst zwei Artikel von Göpel über Längenmessung und Winkelmessung, einer von Felgentraeger über Massenmessung und einer von Scheel über Raummessung und spezifisches Gewicht. In das Kapitel „Zeitmessung“ teilen sich Cranz, v. Niesiolowski-Gawin und Schmundt und bieten vielfach sehr interessante Darlegungen. Es folgt „Geschwindigkeitsmessung“ von v. Niesiolowski-Gawin, worin ich bei der Messung der Geschwindigkeit flüssiger und gasförmiger Körper manches vermisse. Ich verweise für Luftmessungen auf die vorzügliche Darstellung in den „Regeln für Leistungsversuche an Ventilatoren und Kompressoren“ des Vereins Deutscher Ingenieure. Erzeugung und Messung von Drucken findet durch H. Ebert (und teilweise Cranz) eine sehr gründliche und sachgemässe Darstellung.

Es folgt ein Artikel von Berroth über Schweremessungen, der mit seinen 71 Seiten (= M. 6,50) für ein Handbuch der Physik wohl manchem zu lang ausgefallen ist. Wäre es nicht richtiger gewesen, Geo- und Kosmophysik in einem Bande zusammenzufassen — und wo bleibt die Konsequenz, da z. B. bei der Aerodynamik (Band VII) die der Atmosphäre nicht berücksichtigt wurde?

Allgemein erwünscht ist dagegen der Schlussartikel des Bandes: „Allgemeine physikalische Konstanten“ von Henning und W. Jaeger, der die experimentellen Unterlagen und kurze theoretische Entwicklungen zu der an der Spitze jedes Bandes enthaltenen Tabelle angibt.

Alles in allem: Auch Band I und II des Handbuches der Physik reihen sich würdig ihren älteren Brüdern an. *L. Schiller.*

Nach der Drucklegung eingegangene Berichtigung.

In der Abhandlung von D. Vorländer

Über die Natur der Kohlenstoffketten in kristallin-flüssigen Substanzen, Zeitschr. f. physik. Chemie **126**, Heft 5/6, S. 449—472 ist folgendes zu berichtigen:

Die Kurve in Fig. 8 gehört zur Unterschrift in Fig. 7 (Phenetolazophenolester) und die Kurve in Fig. 7 gehört zur Unterschrift in Fig. 8 (Anisolazophenolester).

Über die kinetischen Gesetze der homogenen Katalyse.

Experimentelle Untersuchung des inneren Mechanismus einer homogenen katalytischen Reaktion.

Von

Eugen Spitalsky und N. Koboseff.

(Aus dem Laboratorium für physikalische Chemie der Universität Moskau.)

(Mit 13 Diagrammen und 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 3. 3. 27.)

Die vorliegende Arbeit, die den experimentellen Teil der neulich erschienenen Arbeit von Spitalsky „Über die kinetischen Gesetze der homogenen Katalyse" enthält[1]), soll einen Versuch darstellen, den inneren Mechanismus einer homogenen katalytischen Reaktion experimentell im Sinne der von Spitalsky entwickelten Theorie zu untersuchen, d. h. einen experimentellen Weg zu finden, der nicht nur die Tatsache der Bildung von Zwischenprodukten überhaupt mehr oder weniger wahrscheinlich machte, sondern quantitative Angaben und Beziehungen betreffend die chemischen Vorgänge zwischen dem Substrat und Katalysator während der katalytischen Reaktion lieferte.

Bei dieser Sachlage konnten die präparativen Methoden[2]) nicht in Betracht kommen, ebensowenig konnte der Weg helfen, welchen Beame und Pamfil[3]) sowie Kendall[4]) zum Beweise der Zwischenproduktbildung bei der Esterbildung bzw. Esterverseifung eingeschlagen haben. Es musste vielmehr die experimentelle Untersuchung darauf gerichtet sein, die zeitlichen Änderungen in dem Zustand des Katalysators und seiner bei der Bildung der Zwischenprodukte teilnehmenden Hilfsstoffe im Laufe der Katalyse quantitativ als Funktion der Zeit und der Substratkonzentration zu verfolgen. Denn wie wir gesehen haben[5]) ist die Konzentration des Katalysators in gebundenem wie in freiem Zustande, ebenso wie die Konzentration seiner Hilfsstoffe (z. B. $H^{\cdot}$- und

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **122**, 257 (1926).
[2]) Z. B. Bredig und Stern, Zeitschr. f. physik. Chemie **50**, 513 (1905).
[3]) Compt. rend. **155**, 426 (1912).
[4]) Journ. Amer. Chem. Soc. **36**, 2498 (1914).
[5]) Spitalsky, loc. cit.

OH'-Ionen) je nach den Affinitätsverhältnissen zwischen dem Substrat und Katalysator und je nach der Art und Anzahl der sich eventuell gleichzeitig bildenden Zwischenprodukte eine mehr oder weniger komplizierte Funktion der Konzentration des Substrates und bestimmt diese Funktion ihrerseits auch den kinetischen Verlauf der Katalyse.

Aus den dazu geeigneten physikalisch-chemischen Messmethoden könnte die optische eventuell gute Dienste leisten und tut dies auch manchmal bei gefärbten Katalysatoren bzw. Zwischenprodukten[1]), aber sie lässt quantitative Schlüsse nicht ziehen, einmal wegen der Schwierigkeit, die Absorptionskoeffizienten einzelner Stoffe und Zwischenprodukte zu bestimmen, und dann wegen der ungenügenden Genauigkeit der Methode in schwachen Lösungen überhaupt. Dazu kommt noch häufig die Überlagerung der Lichtabsorption von verschiedenen Stoffen.

Es gibt Fälle, wo der Katalysator oder sein Hilfsstoff (Begleitstoff-Kokatalysator) einer gegebenen katalytischen Reaktion gleichzeitig eine andere Reaktion mit einem anderen Substrat nach schon bekannter kinetischer Gleichung katalysieren kann. Man könnte dann die gegenseitige kinetische Beeinflussung zweier solcher unter dem gemeinsamen Katalysator gleichzeitig verlaufenden verschiedenen Reaktionen zum Studium der dynamischen Verhältnisse der Zwischenproduktbildung heranziehen.

Ein solcher Fall, nämlich der gleichzeitige Verlauf der Zuckerinversion und der Verseifung von Methylester unter der katalytischen Wirkung des H-Ions, wurde eingehend von Coppadoro[2]), dann von Henri und Languier des Bancels[3]) und zuletzt von Griffith, Lamble und Lewis[4]) studiert, und es hat sich dabei ergeben, dass der gegenseitige Einfluss dieser katalytischen Reaktionen äusserst gering ist, was sogar Henri und Languier des Bancels den Anlass gab, diese Reaktionen als „echt katalytische“ im Gegensatz zu den durch Zwischenprodukte verlaufenden zu bezeichnen, während Griffith eine wenn auch geringe „negativ katalytische“ Wirkung der Substrate aufeinander zulässt und gleichzeitig die Geringfügigkeit der Beeinflussung in richtigem Sinne der Zwischenprodukttheorie, wenn auch nicht genügend, plausibel deutet.

Gerade die von Spitalsky entwickelte Betrachtungsweise lässt

---

[1]) Spitalsky und Funck, Zeitschr. f. physik. Chemie **126**, 1 (1927). Robertson, Journ. Amer. Chem. Soc. **48**, 2072 (1926); **47**, 1299 (1925).

[2]) Gazzetta Chimica Italiana **31**, 1, 425 (1901).

[3]) Compt. rend. des seances de la Société de Biologie **55**, 864 (1903).

[4]) Journ. Chem. Soc. London **111**, 385 (1917).

am deutlichsten erkennen, dass solche katalytische Reaktionen, die jede einzeln nach den Gleichungen ganzer Ordnung verlaufen, bei welchen also die Affinitätskonstanten der Zwischenprodukte sehr klein sind, einander eben nicht beeinflussen dürfen[1]).

Man wird nur von solchen katalytischen Reaktionen quantitativ fassbare Resultate erwarten können, welche durch die sich mit grösseren Affinitätskonstanten bildenden Zwischenprodukte bewirkt werden. In diesem Sinne wird jetzt in unserem Laboratorium die gemeinsame Kinetik der Saccharosespaltung durch das Ferment Invertin und der Diazoessigesterkatalyse in ihrer Abhängigkeit von der H-Ionkonzentration studiert.

Für die vorliegende Untersuchung haben wir die Leitfähigkeitsmethode zur Verfolgung der Katalyse gewählt, die sich überall dort verwenden lässt, wo leicht bewegliche Ionen, z. B. H-Ionen, wegen der Zwischenproduktbildung in ihrer Konzentration im Laufe der Katalyse zeitlichen Veränderungen unterliegen, indem sie bei der Bildung der Zwischenprodukte verbraucht bzw. geliefert werden.

Als Reaktionsobjekt haben wir diesmal die von Spitalsky[2]) seinerzeit eingehend beschriebene homogene Katalyse des Wasserstoffsuperoxyds durch Chromsäure und ihre Salze genommen — eine Reaktion, die wegen der ausserordentlichen Empfindlichkeit ihrer Reaktionsordnung gegen Änderungen der H-Ionenkonzentration einerseits und andererseits wegen ihres durch gleichzeitige Bildung mehrerer Zwischenprodukte und gegenseitige Verwandlung derselben bewirkten anormalen Reaktionsverlaufes uns besonders geeignet erschien.

Dass diese Reaktion trotz ihres komplizierten kinetischen Verlaufes und trotz der teilweisen Reduktion der Chromsäure zu dreiwertigem Chrom eine ideale Katalyse darstellt, ist von Spitalsky speziell bewiesen worden. Dabei ändert sie je nach der H-Ionkonzentration ihre kinetische Ordnung von einer einfachen Reaktion erster Ordnung bis zu der höchst verwickelten Geschwindigkeitskurve mit einem Minimum und einem Maximum der Geschwindigkeit, wie dies auf dem Diagramm 1 und Tabelle 1 nach Versuchen von Spitalsky veranschaulicht ist.

Es schien uns deswegen vom Standpunkte der Theorie von Spitalsky[3]) sehr wahrscheinlich, dass die Konzentration des H-Ions selbst sich im Laufe der Katalyse nach bestimmter Gesetzmässigkeit in dem

[1]) Spitalsky, loc. cit.
[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **69**, 179 (1910); **56**, 72 (1907); **53**, 189 (1907).
[3]) Loc. cit.

Tabelle 1.

Kurve	C_{CrO_3}	$C_{K_2CrO_4}$
a	0·00192	0
b	0·00192	0·000228
c	0·00192	0·000456
d	0·00192	0·000912
e	0·00192	0·00124
f	0·00192	0·00156
g	0·00192	0·00192

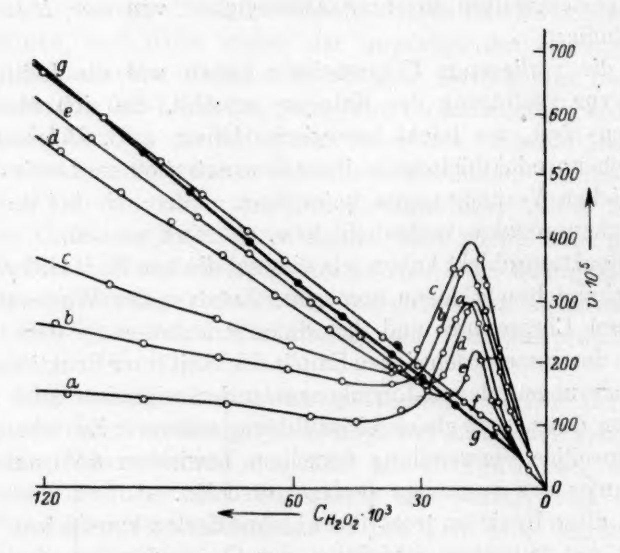


Diagramm 1.

Masse ändern wird, wie die *H*-Ionen bei der Bildung katalytischer Zwischenprodukte verbraucht bzw. freigemacht werden.

Allerdings werden die nach Leitfähigkeitsmessungen berechneten Werte der Konzentration der Zwischenprodukte mit gewisser Willkür behaftet sein, da uns die Beweglichkeitswerte der entsprechenden Anionen der Zwischenprodukte nicht bekannt sein können, wir werden aber sehen, dass der Einfluss dieses Willkürgrades unbedeutend ist, besonders dort, wo uns nicht die absoluten Werte, sondern relative Änderungen der Konzentrationen der Zwischenprodukte im Laufe der katalytischen Reaktion interessieren.

Wir wollen zuerst der Einfachheit wegen annehmen, dass sich in der Reaktionslösung ein einziges Zwischenprodukt *M* aus einer Molekül

H_2O_2, einem $H^{\cdot}$-Ion und einem Cr_2O_7''-Ion bildet. Sind die ursprünglichen Konzentrationen (vor der Zugabe des H_2O_2 aber in der endgültigen Verdünnung der Reaktionslösung) gleich $C_{0Cr_2O_7''}$ bzw. C_{0H}[1]), so ist die molare Leitfähigkeit des Katalysators in der Reaktionslösung bei 25° C:

$$\varphi_0 = 350\, C_{0H^{\cdot}} + 111\, C_{0Cr_2O_7''}. \tag{1}$$

Nehmen wir für die Beweglichkeit l des Zwischenproduktes M den allerdings willkürlichen, aber für die normalen Ionen mittlerer Zusammensetzung sehr wahrscheinlichen Wert $l = 60$ und für seine Valenz den Wert $n = 2$ an, so wird die Leitfähigkeit zu dem der Konzentration des Zwischenproduktes C_M entsprechenden Moment gleich sein:

$$\varphi = 350\,(C_{0H^{\cdot}} - C_M) + 111\,(C_{0Cr_2O_7''} - C_M) + nl\,C_M,$$

folglich die Abnahme der Leitfähigkeit:

$$\Delta\varphi = \varphi_0 - \varphi = (461 - nl)\,C_M \quad \text{und} \quad C_M = \frac{\Delta\varphi}{461 - nl}, \tag{2}$$

oder bei angenommenen Werten von $n = 2$ und $l = 60$, $C_M = \frac{\Delta\varphi}{341}$, d. h. die Änderung der Leitfähigkeit, hervorgerufen durch Bildung des Zwischenproduktes, bezogen auf H-Ion, entspricht ziemlich genau (341 statt 350) der Konzentration des Zwischenproduktes C_M.

Infolge der unverhältnismässig grossen Beweglichkeit des H-Ions bleibt die nach obiger Gleichung berechnete Konzentration des Zwischenproduktes C_M ziemlich unabhängig von dem angenommenen Wert von der Valenz n. Sollte nämlich n nicht gleich 2, sondern 1 oder 3 sein, dann wird: bei $n = 1$ $C_M = \frac{\Delta\varphi}{401}$, bei $n = 3$ $C_M = \frac{\Delta\varphi}{281}$, d. h. C_M um 14% grösser bzw. um 28% kleiner, als wenn $n = 2$.

Noch viel kleiner wird der Einfluss einer Abweichung von dem zu 60 angenommenen Wert der Beweglichkeit l sein müssen.

Auch bei mehreren Zwischenprodukten kommen wir zu den uns interessierenden Grössen. Z. B. bei zwei Zwischenprodukten M_1 und M_2, die sich z. B. nach Gleichungen:

$$Cr_2O_7'' + H_2O_2 + H^{\cdot} \rightleftarrows M_1$$
$$2\,Cr_2O'' + H_2O_2 + 2\,H^{\cdot} \rightleftarrows M_2$$

bilden, ist

$$\left.\begin{aligned}\varphi = {} & 350\,(C_{0H} - C_{M_1} - 2\,C_{M_2}) + 111\,(C_{0Cr_2O_7} - C_{M_1} - 2\,C_{M_2}) \\ & + n_1 l_1\, C_{M_1} + n_2 l_2\, C_{M_2},\end{aligned}\right\} \tag{3}$$

---

[1]) Von den Ionen $K^{\cdot}$ und NO_3', die in einer z. B. mit Salpetersäure angesäuerten Kaliumbichromatlösung vorhanden sind, wollen wir zuerst absehen.

wenn n_1, l_1 und n_2, l_2 die Valenzen und die Beweglichkeiten entsprechender Anionen der Zwischenprodukte sind.

Die Änderung des Anfangswertes der Leitfähigkeit zu dem Moment C_{M_1} und C_{M_2}

$$\Delta\varphi = \varphi_0 - \varphi = (461 - n_1 l_1)\, C_{M_1} + (922 - n_2 l_2)\, C_{M_2}. \quad (4)$$

Bei $n_1 = 1$, $n_2 = 2$, $l_1 = l_2 = 60$, $\Delta\varphi = 401\, C_{M_1} + 802\, C_{M_2}$.

Bestimmen wir auch hier die Summe der Konzentrationen der Zwischenprodukte ($C_{M_1} + 2\, C_{M_2}$) in Äquivalenten einfach als Abnahme der Konzentrationen der H-Ionen, indem wir $\Delta\varphi$ auf H-Ionen beziehen, d. h. durch 350 dividieren, dann bekommen wir

$$\Delta C_H = \frac{\Delta\varphi}{350} = 1{\cdot}14\, C_{M_1} + 2{\cdot}28\, C_{M_2} \quad \text{statt} \quad C_{M_1} + 2\, C_{M_2}$$

und beträgt der mögliche Fehler auch in diesem Falle rund 20%.

Man wird also auf diese Weise die Konzentration der Zwischenprodukte bzw. ihre Summe der Grössenordnung nach als Funktion des H-Ionenverbrauches jedenfalls genügend sicher berechnen können. Die mögliche Unstimmigkeit ist von keiner prinzipiellen Bedeutung, wenn die durch Bildung der Zwischenprodukte hervorgerufenen Änderungen in der Konzentration der H-Ionen überhaupt genügend gross sind, was, wie wir sehen werden, bei der gewählten Reaktion auch der Fall ist.

Diese Unbestimmtheit verliert aber überhaupt jede Bedeutung, wenn wir auf die Berechnung der absoluten Werte der Konzentrationen der Zwischenprodukte verzichten und nur ihre Änderungen im Verlaufe der Katalyse auf Grund der Leitfähigkeitsmessungen verfolgen wollen, was für unseren Zweck meistens vollständig genügt.

Bezeichnen wir nämlich den Korrektionsfaktor mit a, so dass die richtige Abnahme der H-Ionkonzentration gleich ist:

$$\Delta C_H = a \Delta_1 C_H = a \cdot \frac{\Delta\varphi}{350}, \quad (5)$$

dann wird beim Vergleich verschiedener Momente mit verschiedenen Werten von $C_{H^{\cdot}}$ untereinander der Korrektionsfaktor ganz verschwinden, denn der Wert des Faktors a bei gegebenen Zwischenprodukten mit gegebenen Werten von Valenz und Beweglichkeit hängt nur von diesen konstanten Werten ab und nicht mehr von den Konzentrationen der Reaktionsbestandteile[1]).

[1]) Es seien hier alle in dieser Arbeit gebrauchten Bezeichnungen zusammengestellt:
$C_{H_2O_2}$ = Konzentration des Wasserstoffsuperoxyds.
$C_{0K_2Cr_2O_7}$ = Die Bruttokonzentration der ursprünglichen Katalysatorlösung.

Ist übrigens der Wert dieses Faktors für einen Fall auf irgendwelche Weise bestimmt, dann lassen sich auch für alle anderen die richtigen Werte von $C_{H^\cdot}$ und daraus die Konzentrationen der Zwischenprodukte berechnen. (Vgl. S. 149.)

Messmethode.

Für die zeitliche Verfolgung unserer Katalyse mit Leitfähigkeitsmessungen musste die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds durch die für Leitfähigkeitsmessungen gewöhnlich gebrauchten platinierten Platinelektroden vermieden werden, damit die Konzentration des Wasserstoffsuperoxyds nur durch die uns interessierende homogene Katalyse geändert wird. Andererseits würde aber an glatten Platinelektroden das Haften der Sauerstoffbläschen die Leitfähigkeitsmessungen stören.

Es wurde deswegen von uns ein spezieller Apparat konstruiert (Fig. 1), bei welchem zwei parallele, 1 cm voneinander entfernte Elektroden aus glattem Platinblech in schnelle Bewegung — 150 Hübe je Minute — gesetzt werden konnten.

$C_{0Cr_2O_7}$ = Die Konzentration des Bichromats in der katalytischen Lösung am Anfang der Katalyse nach der stattgefundenen teilweisen Reduktion.

$C_{Cr_2O_7}$ = Die Konzentration des freien (nicht in Zwischenprodukte gebundenen) Bichromats während der Katalyse.

C_{0HNO_3} = Die Bruttokonzentration der Salpetersäure.

C_{0H} = Die Konzentration des H-Ions in der katalytischen Lösung am Anfang der Katalyse nach der stattgefundenen teilweisen Reduktion der Chromsäure.

C_H = Die Konzentration des freien H-Ions während der Katalyse.

$\Delta C = C_{0H} - C_H$ = Die Konzentration des in Zwischenprodukte gebundenen H-Ions.

$\Delta_m C_H$ = Die maximale Konzentration des gebundenen H-Ions gleich der maximalen Abnahme von H-Ionen.

$\Delta_\varphi C_H$ = Die nach der Formel $\frac{\Delta\varphi \cdot 10^3}{350}$ aus Leitfähigkeitsabnahme berechnete unkorrigierte Abnahme von H-Ionen.

φ_0 = Spezifische Leitfähigkeit der Reaktionslösung vor Anfang der Katalyse (nach der stattgefundenen teilweisen Reduktion der Chromsäure).

φ = Spezifische Leitfähigkeit der Reaktionslösung zu dem gegebenen Moment.

φ_m = Spezifische Leitfähigkeit, die der maximalen Abnahme von H-Ionen $-\Delta_m C_H$ entspricht.

$\Delta\varphi = \varphi_0 - \varphi$ = Abnahme der Leitfähigkeit zu dem gegebenen Moment.

$\Delta_m\varphi = \varphi_0 - \varphi_m$ = Die maximale Abnahme der Leitfähigkeit.

a = Korrektionsfaktor für die aus Leitfähigkeit unmittelbar berechneten Grössen, z. B. $\Delta C_H = a \cdot \Delta_\varphi C_H$.

C_M = Die Konzentration eines gegebenen Zwischenproduktes.

v_1, v_2, v_3 = Die partiellen, von jedem einzelnen Zwischenprodukt bedingten Katalysegeschwindigkeiten.

Damit die Elektroden durch diese schnelle Bewegung ihre gegenseitige planparallele Lage nicht irgendwie ändern konnten, wurden sie in Glasrähmchen befestigt.

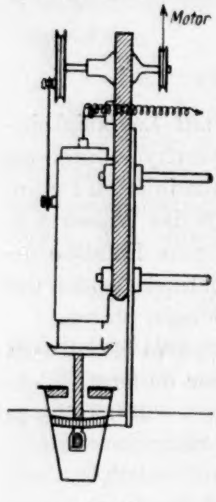


Fig. 1.

Spezielle Kontrollmessungen zeigten, dass die Bewegung der Elektroden selbst keinen Einfluss auf die Leitfähigkeitsmessungen ausübten. Die Leitfähigkeit einer 0·01 norm. Kaliumchloridlösung ergab mit und ohne Bewegung der Elektroden als Mittelwerte aus vielen Messungen die Werte 14·01 bzw. 14·02.

Natürlich wurde durch Verwendung der Elektroden aus glattem Platinblech die Genauigkeit der Messung überhaupt beeinträchtigt, indem sich das Tonminimum nur innerhalb einiger Millimeter erreichen liess. Die Empfindlichkeit der Messung variierte wie immer mit dem absoluten Wert der Leitfähigkeit und war am grössten bei den Werten zwischen 5 und $10 \cdot 10^{-4}$ rez. Ohm. Eben diesem Gebiete entsprachen meistens unsere Reaktionslösungen. Die mittlere Genauigkeit der Messungen betrug 1·5 bis 3%, über die Genauigkeit von 3 bis 5% konnten wir jedenfalls sicher sein.

Versuchsanordnung.

In ein im Thermostaten bei 25° ± 0·02 befestigtes Becherglas von etwa 175 cm³ Inhalt wurde zuerst etwa 145 cm³ entsprechend verdünnter bzw. mit Salpetersäure angesäuerten Lösung von reinstem (2mal umkristallisierten) Merckschen Kaliumbichromat eingegossen.

Nach dem Ausgleich der Temperatur (20 bis 30 Minuten) wurde zu der Katalysatorlösung 2 bis 10 cm³ reinste 30%ige Perhydrolösung zugegeben, so dass das Endvolum immer 150 cm³ betrug. Der Apparat wurde dann in Bewegung gesetzt und alle 2 bis 3 Minuten die Leitfähigkeit im Laufe der Katalyse gemessen, so dass wir je nach der Dauer des Versuches ungefähr 10 bis 30 Messungen bekamen.

Gleichzeitig mit den Leitfähigkeitsmessungen wurden die Reaktionslösungen auch kinetisch folgendermassen verfolgt[1]):

Für jeden Versuch wurden vorher 10 bis 15 Stück 100 cm³-Kölbchen vorbereitet und in jedes genau 10 cm³ einer etwa dreifach

[1]) Diese kinetisch-analytische Verfolgungsweise der Reaktion wurde seinerzeit von Spitalsky beschrieben [Ber. **43**, 3187 (1910)] und für unseren Fall etwas modifiziert.

normalen Schwefelsäurelösung eingegeben, die ungefähr 0·03 g Mol. auf 1 Liter Wasserstoffsuperoxyd enthielt.

Der angegebene Gehalt an H_2SO_4 und H_2O_2 brauchte nicht eben genau bekannt zu sein, musste aber in bezug auf H_2O_2 in allen für den gegebenen Versuch dienenden Kölbchen der gleiche sein.

Bei jeder Probeentnahme wurden genau 5 cm³ Reaktionslösung in die vorbereitete Schwefelsäure hineingegossen, wobei unter momentaner und vollständiger Reduktion der Chromsäure die katalytische Reaktion zum Stillstand kam.

Das vorhandene Wasserstoffsuperoxyd, welches in stark saurer Lösung sehr beständig ist, konnte dann später (noch am nächsten Tage) mit Permanganat titriert werden. Der ursprüngliche Gehalt an Wasserstoffsuperoxyd in der zur Probeaufnahme dienenden Schwefelsäure ergab die Möglichkeit, auch noch die kleinsten H_2O_2-Mengen in Reaktionslösungen ganz am Ende der Katalyse genügend genau zu bestimmen, während ohne diese Massnahme wegen des Mangels des Wasserstoffsuperoxyds für die Reduktion der Chromsäure die Katalyse nicht momentan zum Stillstand gebracht werden konnte und ausserdem die, wenn auch sehr kleine, H_2O_2-Menge, die zur Reduktion des Katalysators verbraucht wird, einen gegen Ende der Katalyse schon merklichen Fehler in die Konzentrationsbestimmung des H_2O_2 mit sich bringen würde.

Als Endmoment der katalytischen Reaktion wurde diejenige Probe verwendet, nach welcher der Permanganatverbrauch für die Titration der Probe eben konstant wurde.

Auf diese Weise lässt sich der kinetische Verlauf der katalytischen Reaktion sehr ausführlich und bis 0·001 Mol. analytisch verfolgen.

Experimentelle Ergebnisse.

In der Tabelle 2 sind nun die Resultate der Leitfähigkeitsmessungen während der Katalyse bei einer mit Salpetersäure angesäuerten Bichromatlösung angeführt.

Diagramm 2 veranschaulicht das erhaltene Bild.

Wie ersichtlich, ist der Gang der Leitfähigkeit der Reaktionslösung während der Katalyse äusserst scharf. Im Intervall der Abnahme des H_2O_2 von 0·2271 bis 0 steigt die Leitfähigkeit von 6·20 bis 9·572, d. h. um 54%. Sehr Bemerkenswert ist der Verlauf der Leitfähigkeitskurven selbst. Zuerst zeigt die Leitfähigkeit eine sehr langsame Steigung, dann springt sie innerhalb 10 bis 15 Minuten sehr steil hinauf, um weiter wieder sehr langsam bis zu einem Grenzwert hinaufzusteigen.

Tabelle 2. Die Leitfähigkeitsänderung der Reaktionslösung während der Katalyse. $C_{K_2Cr_2O_7} = 0{\cdot}00192$, $C_{HNO_3} = 0{\cdot}00409$.

Minuten	$C_{H_2O_2}$	$\varphi \cdot 10^4$	Minuten	$C_{H_2O_2}$	$\varphi \cdot 10^4$
6·6	0·220	6·187	58·5	0·005	8·064
15·3	0·179	6·193	60·0	0·003	8·252
20·5	0·153	6·237	62·2	0·0022	8·510
28·5	0·127	6·237	65·3	0·002	8·880
40·0	0·088	6·280	69·8	—	8·950
45·0	0·070	6·420	79·5	—	9·340
50	0·052	6·500	81·8	—	9·472
53·2	0·032	6·923	100	—	9·572
55·5	0·014	7·517	∞	—	9·57

Es musste nun natürlich nachgewiesen werden, dass der angeführte Gang der Leitfähigkeit nicht durch irgendwelche zufälligen Faktoren, sondern durch das gesetzmässige Verschwinden der *H*-Ionen im Zusammenhang mit der Bildung von Zwischenprodukten bedingt wird und eben für die angesäuerte Bichromatlösung, welche auch die eigentümliche Kinetik der Katalyse aufweist, charakteristisch ist.

Dass dies tatsächlich der Fall ist, zeigen die folgenden Versuche, die mit neutralem Bichromat und andererseits mit dem angesäuerten Bichromat in Gegenwart von einem Puffersalz angestellt wurden.

Tabelle 3. Die Leitfähigkeitsänderung während der Katalyse bei neutralem Bichromat. $C_{K_2Cr_2O_7} = 0{\cdot}00192$.

$C_{H_2O_2}$	$\varphi \cdot 10^4$	$C_{H_2O_2}$	$\varphi \cdot 10^4$
0·163	4·585	0·031	4·890
0·153	4·673	0·024	4·890
0·141	4·673	0·017	4·932
0·106	4·691	0·012	4·932
0·091	4·750	0·008	4·890
0·076	4·847	0·004	4·847
0·069	4·847	0·000	4·865
0·040	4·815		

Wie wir aus der Tabelle 3 sehen, ist bei neutralem Bichromat der Zuwachs der Leitfähigkeit während der Katalyse äusserst gering. Bei dem Abfall der Wasserstoffsuperoxydkonzentration von 0·163 bis 0 ist die Leitfähigkeit bloss um 0·28, d. h. etwa 6%, gestiegen. Es ist nicht ausgeschlossen, dass dieser kleine Zuwachs der Leitfähigkeit in der Tat von nebensächlichen Faktoren herrührt, wie z. B. doch das Anhaften der Gasbläschen am Anfang der Reaktion, wo die Reaktion bei Bichromat monomolekular anfänglich sehr schnell verläuft. Sollte

diese Änderung der Leitfähigkeit tatsächlich von den Gasbläschen herrühren, so sehen wir, dass dieser eventuelle Fehler auch überhaupt nicht zu gross sein kann. Wir sehen also bei neutralem Bichromat, wo der Mangel der *H*-Ionen keinen Anlass zu der reichlichen Bildung der *H*-Ionen verbrauchenden Zwischenprodukte geben kann und wo die Katalyse monomolekular verläuft, auch einen ganz anderen Gang der Leitfähigkeit während der Katalyse, als oben bei der angesäuerten Bichromatlösung.

Analoge Ergebnisse haben wir bei angesäuertem Bichromat in Gegenwart von einem Puffersalz (Natriumacetat). Auch hier, wo die *H*-Ionenkonzentration durch das Puffersalz reguliert wird, ist der Aufstieg der Leitfähigkeit ebenso gering. In der Tabelle 4 ist der maximale Aufstieg der Leitfähigkeit im Laufe der Katalyse bei verschiedenen Versuchen zusammengestellt.

Tabelle 4. Der maximale Anstieg der Leitfähigkeit während der Katalyse.

$c_{K_2Cr_2O_7}$	c_{HNO_3}	c_{CH_3COONa}	$\Delta_w \varphi$
0·00192	0·00409	0	$3{\cdot}345 \cdot 10^{-4}$
0·00192	0·00409	0·01747	0·830
0·00192	0	0	0·280

Der Zuwachs 0·28, welcher dem neutralen Bichromat entspricht, kann, wie gesagt, als Korrektion auf die Leitfähigkeitsänderung, die eventuell durch die Gasbläschen bedingt wird, angenommen werden. Bei unseren meisten Versuchen, wo die Leitfähigkeitänderungen überhaupt sehr gross sind, haben wir diese Korrektion vernachlässigt und nur in speziellen Versuchen (S. 150) wurde sie angebracht.

Wenn nun diese Versuche einwandfrei nachweisen, dass die Leitfähigkeitsänderungen im Laufe der Katalyse jedenfalls von den chemischen Prozessen bei der Bildung von Zwischenprodukten bedingt werden, so bleiben noch zwei Fragen, welche experimentell gelöst werden müssen, bevor wir zu dem Studium der quantitativen Beziehungen zwischen den Leitfähigkeitsänderungen und der Kinetik der Katalyse übergehen können.

Es wird nämlich, wie seinerzeit Spitalsky[1]) zeigte, bei der Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf die freie Chromsäure bzw. auf die angesäuerte Lösung von Bichromat ein Teil der Chromsäure ganz

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **69**, 179 (1910).

am Anfang der Katalyse teilweise reduziert, und zwar beträgt dieser reduzierte Teil bei genügender Konzentration des Wasserstoffsuperoxyds und unseren Katalysatorkonzentrationen 28%. Da nun diese Reduktion ihrerseits mit dem Verbrauch von *H*-Ionen verbunden ist, so muss dieses Moment berücksichtigt bzw. ausgeschlossen werden. Deswegen haben wir bei allen weiteren Versuchen unsere angesäuerte Bichromatlösung vor dem eigentlichen Versuch der Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd unterworfen und für unsere elektrometrisch-kinetischen Versuche schon solche Gleichgewichtslösung gebraucht, welche sich wie ein echter Katalysator verhält und während der weiteren Katalyse nicht mehr chemisch verändert wird[1]).

Andererseits war die Frage wichtig, inwiefern die Leitfähigkeitsänderungen ihrerseits umkehrbar sind und dem kinetischen Verlauf der

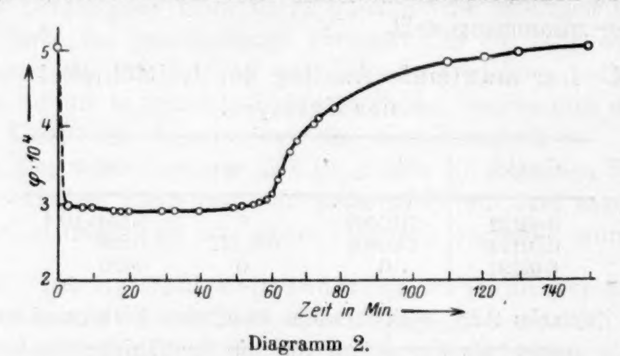


Diagramm 2.

Katalyse folgen. Zu diesem Zweck haben wir unsere angesäuerte und zuerst mit Wasserstoffsuperoxyd bearbeitete Gleichgewichtslösung vor dem eigentlichen elektrometrisch-kinetischen Versuch auf ihre Leitfähigkeit geprüft und dann, nach Zugabe des konzentrierten Wasserstoffsuperoxyds, welches ja die Verdünnung der Katalysatorlösung nur äusserst wenig ändert (5 auf 145), die Katalyse konduktometrisch so lange verfolgt, bis sich die Leitfähigkeit überhaupt nicht mehr änderte.

Wir sehen aus der Tabelle 5 und dem Diagramm 2 einen starken Abfall der Leitfähigkeit innerhalb der ersten 2 bis 3 Minuten, dann den weiteren Gang derselben, der dem früher beschriebenen ganz ähnlich ist, und, was besonders bemerkenswert ist, wir sehen ganz am Ende der Reaktionen, dass sich der Anstieg der Leitfähigkeit noch immer weiter bei den nicht mehr analytisch bestimmbaren Konzentrationen des Wasserstoffsuperoxyds fortsetzt, bis die Leitfähigkeit

[1]) Spitalsky, loc. cit.

Tabelle 5. Der Gang der Leitfähigkeit in einer vorher mit H_2O_2 bearbeiteten angesäuerten Bichromatlösung.
$C_{K_2Cr_2O_7} = 0.00096$; $C_{HNO_3} = 0.00157$.

Minuten	$C_{H_2O_2}$	$\varphi \cdot 10^4$	Minuten	$C_{H_2O_2}$	$\varphi \cdot 10^4$
0	—	5·04	67·5	0·006	3·80
3	0·123	2·97	78	—	4·23
20	0·086	2·92	121	—	4·89
40	0·052	2·92	130	—	4·97
60·3	0·024	3·12	150	—	5·06
65·7	0·010	3·64	∞	—	5·06

schliesslich ganz genau denselben Wert erreicht hat, welchen der Katalysator von Anfang an besass.

Die von Spitalsky nachgewiesene vollständige kinetische Umkehrbarkeit der Katalyse äussert sich in diesem Falle in dem Gange der Leitfähigkeit.

Auf dem Diagramm 3 sehen wir auch, dass der Gang der Leitfähigkeit vollständig unabhängig von der Anfangskonzentration des Wasserstoffsuperoxyds ist, so dass jedem gegebenen Werte der Wasserstoffsuperoxydkonzentration ein ganz bestimmter Wert der Leitfähigkeit während der Katalyse entspricht.

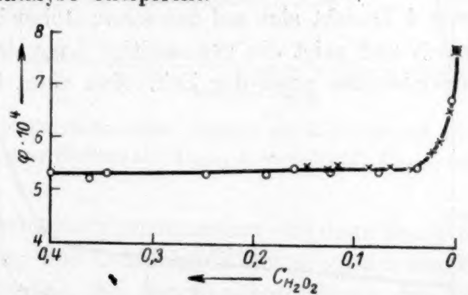


Diagramm 3. Der Leitfähigkeitsgang bei verschiedener Anfangskonzentration des Substrates.
$C_{K_2Cr_2O_7} = 0.00192$; $C_{HNO_3} = 0.00203$.
Kurve a — ○ $C_{H_2O_2} = 0.545$, Kurve b — × $C_{H_2O_2} = 0.158$.

Wir werden gleich sehen, dass alle diese höchst interessanten Erscheinungen auch in der Tat in allernächster Beziehung zu der Kinetik unserer Katalyse und folglich zu dem inneren Mechanismus derselben stehen.

Den quantitativen Zusammenhang zwischen den Leitfähigkeitsänderungen während der Katalyse und der Kinetik derselben zeigen die folgenden Diagramme an, in welchen der kine-

tische Verlauf der Katalyse und der Gang der Leitfähigkeitsänderungen zusammengestellt sind, und zwar sowohl bei verschiedenem Säuregrad des Katalysators, wo ja auch die Kinetik so stark variiert (Diagramm 1) als auch bei verschiedener Berechnungsweise des Reaktionsverlaufes.

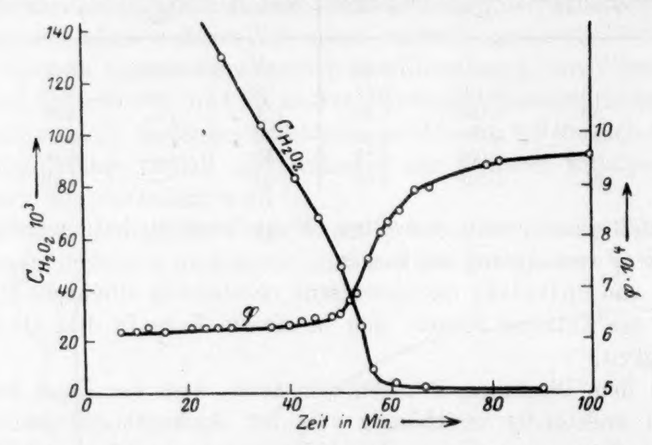


Diagramm 4. Leitfähigkeitsänderungen während der Katalyse und die Kinetik derselben. $C_{K_2Cr_2O_7} = 0{\cdot}00192$; $C_{HNO_3} = 0{\cdot}00409$.

Das Diagramm 4 bezieht sich auf den schon früher in der Tabelle 2 angeführten Versuch und zeigt die gegenseitige Lage der Umsatzkurve und der Leitfähigkeitskurve nach der Zeit. Man sieht hier ganz deut-

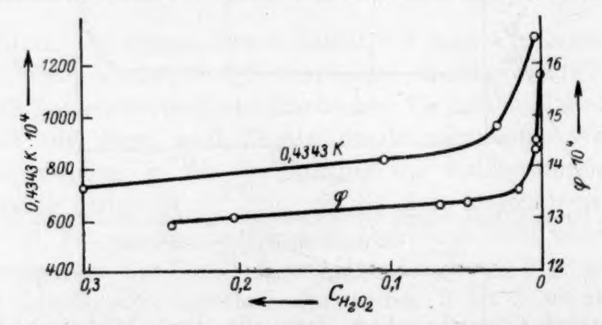


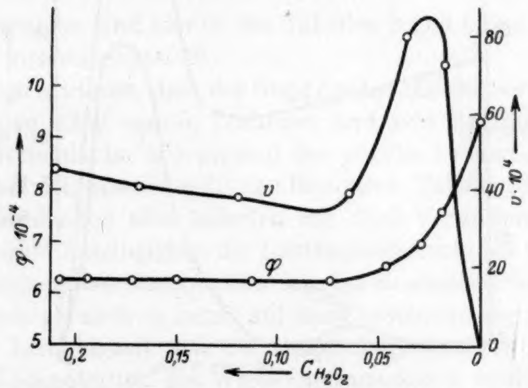
Diagramm 5. Leitfähigkeitsänderungen und die Kinetik bei wenig angesäuertem Bichromat. $C_{K_2Cr_2O_7} = 0{\cdot}00576$; $C_{HNO_3} = 0{\cdot}00157$.

lich, wie der Anfang des schnelleren Umsatzes eben mit dem starken Aufsteigen der Leitfähigkeit zusammenfällt.

Auf dem Diagramm 5 ist nun ein Versuch mit dem grösseren Verhältnis des Bichromats zu der Säurekonzentration, d. h. mit weniger

angesäuertem Bichromat bezeichnet, bei welchem die Geschwindigkeitskurve mehr oder weniger geradlinig verläuft, so dass der Reaktionsverlauf durch Konstanten erster Ordnung schlechthin ausgedrückt werden kann. Hier ist der auffallende Parallelismus zwischen der Kurve, die den Gang der besonders stark am Ende ansteigenden Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung zeigt, und derjenigen der Leitfähigkeit sehr belehrend.

Das Diagramm 6 bezieht sich wieder auf die stärker angesäuerte Bichromatlösung mit sehr kompliziertem Verlauf der Geschwindigkeitskurve der Katalyse. Hier sieht man am deutlichsten, wie der Übergang der Geschwindigkeitskurve von ihrem mehr oder weniger horizontalen



Digramm 6. Leitfähigkeitsänderungen während der Katalyse und die Kinetik bei stärker angesäuertem Bichromat. $C_{K_2Cr_2O_7} = 0{\cdot}00192$; $C_{HNO_3} = 0{\cdot}00384$.

Teil zu dem Geschwindigkeitsminimum und dann dem scharfen Maximum mit dem Aufstieg der Leitfähigkeit genau zusammenfällt. Es verläuft nämlich die Katalyse bei den Konzentrationen des Wasserstoffsuperoxyds, wo die Zusammensetzung der Zwischenprodukte sich nur wenig ändert und deshalb die Leitfähigkeit nur gleichmässig ansteigt, mit allmählich abfallender Geschwindigkeit, und dagegen fällt eben die schärfste Krümmung der Geschwindigkeitskurve nach dem Geschwindigkeitsminimum mit dem stürmischen Prozess der Umwälzung in der Zusammensetzung der Zwischenprodukte und der ebenso beinahe stürmischen Freigabe der *H*-Ionen auffallend zusammen.

Allerdings ist dieser Parallelismus in der Tat noch komplizierter und erfordert ein näheres Studium; so erreicht die Geschwindigkeitskurve ihr Maximum etwas früher als die Leitfähigkeit.

Das zeigt das Diagramm 7. Hier haben wir noch 2 Kurven zusammengestellt, von denen die eine wie immer die Geschwindigkeitskurve der Katalyse darstellt, während die andere nicht die Leitfähigkeit selbst, sondern die Geschwindigkeit der Leitfähigkeitsänderungen $\frac{\varphi_2 - \varphi_1}{t_2 - t_1}$, d. h. die Geschwindigkeit der Umwandlung der Zwischenprodukte als Funktion der H_2O_2-Konzentration wiedergibt. Hier sieht man nun ganz deutlich, dass die Kurven der Geschwindigkeits- bzw.

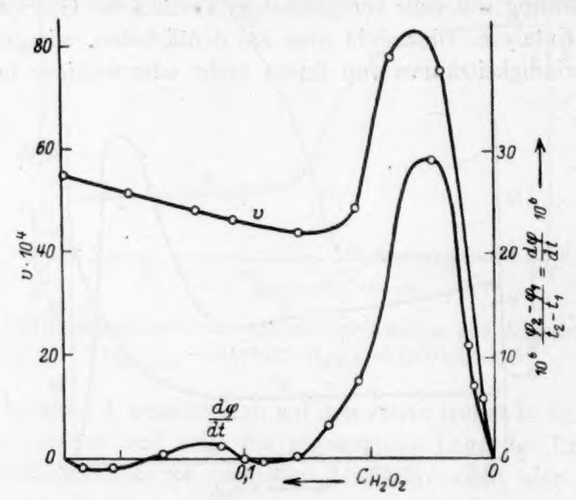


Diagramm 7. Parrallelismus zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit und der Geschwindigkeit $\frac{d\varphi}{dt}$, mit der sich die Leitfähigkeit während der Katalyse ändert.

$C_{K_2Cr_2O_7} = 0{\cdot}00192$; $C_{HNO_3} = 0{\cdot}00314$.

Leitfähigkeitsänderung dieselbe Form des scharf ausgeprägten Maximums besitzen, und dass beide Maxima bei ein und derselben Konzentration liegen.

Nach dieser Konzentration fallen dann sowohl die Reaktionsgeschwindigkeit wie auch die Geschwindigkeit, mit der sich die noch immer weiter im Steigen begriffene Leitfähigkeit ändert, äusserst stark gegen Null herunter.

Zur Deutung dieser Beziehungen haben wir nun die Abhängigkeit der Umwandlung der Zwischenprodukte von den einzelnen Faktoren, wie der Konzentration des Katalysators und seiner Hilfsstoffe, studiert.

Der Einfluss der Konzentration des Katalysators und seiner Hilfsstoffe auf den Gang der Leitfähigkeitskurven im Laufe der Katalyse.

Es wurden von uns drei Serien von Versuchen angestellt, und zwar die erste: Variation der Bichromatkonzentration bei konstantem Säuregrad; die zweite: die Variation der Säure bei konstanter Bichromatkonzentration und die dritte: Variation der beiden Konzentrationen gleichzeitig in gleichem Verhältnis.

Es wurden dabei nach der oben beschriebenen Messmethode sowohl die chemische Kinetik als auch Leitfähigkeitsänderungen zeitlich verfolgt.

Diese Versuche sind hier in den Tabellen 5 und 6 und Diagrammen 8, 9 und 10 zusammengestellt.

Es hat sich erwiesen, dass der Gang der Leitfähigkeitswerte während der Katalyse in allen sauren Lösungen und sein Zusammenhang mit der Reaktionskinetik im allgemeinen der gleiche ist und zwar ähnlich demjenigen bei den oben angeführten Beispielen (Tabelle 3, Diagramm 2, 3, 4). In Einzelheiten aber lieferten uns diese Versuchsreihen sowohl in bezug auf die Abhängigkeit der Leitfähigkeitswerte bei verschiedener Zusammensetzung des Katalysators von der Konzentration des Wasserstoffsuperoxyds als auch in bezug auf den Zusammenhang zwischen den Werten der Leitfähigkeit und der Reaktionsgeschwindigkeit bei einer gegebenen Konzentration des Wasserstoffsuperoxyds reichliches quantitatives Material für die Beurteilung und Berechnung der uns interessierenden chemischen Dynamik der katalytischen Zwischenprodukte.

So hat sich zuerst ergeben, dass je nach der Konzentration des Katalysators und seines Hilfsstoffes des H-Iones ausser der Änderung der Lage sowohl der Leitfähigkeits- wie der Geschwindigkeitskurven die Werte der H_2O_2-Konzentration, bei welchen der Anstieg der Leitfähigkeit einsetzt, sich recht gesetzmässig aber je nach der Variation des Katalysators oder des Hilfsstoffes sehr verschiedenartig ändern, d. h. dass sich die Biegepunkte der Leitfähigkeitskurven verschieben. In der Tabelle 5 sind einige Beispiele der Verschiebung von Biegepunkten der Leitfähigkeitskurven angeführt. Allerdings lassen sich die den Biegepunkten entsprechenden Konzentrationen des H_2O_2 nur annähernd bestimmen, es genügt aber diese ungefähre Bestimmung vollständig, um die sehr prägnanten Gesetzmässigkeiten herauszubringen.

Die in der Tabelle 5 unter $C_{0\,Cr_2O_7}$ verzeichneten Werte der Konzentration des Bichromats sind von uns aus seinen Anfangskonzen-

Tabelle 5. Die den Biegepunkten der Leitfähigkeitskurven entsprechenden Werte von $C_{H_2O_2}$ bei verschiedenen $C_{K_2Cr_2O_7}$ und C_{HNO_3}.

$C_{K_2Cr_2O_7}$	$C_{0Cr_2O_7}$	C_{HNO_3}	Biegepunkte bei $C_{H_2O_2}$ =
Serie I. C_{HNO_3} ist konstant.			
0·00096	**0·00074**	0·00157	**0·030**
0·00192	**0·00170**	0·00157	**0·021**
0·00288	**0·00266**	0·00157	**0·013**
0·00384	**0·00362**	0·00157	**0·011**
0·00480	**0·00458**	0·00157	**0·008**
0·00576	**0·00554**	0·00157	**0·006**
Serie II. $C_{K_2Cr_2O_7}$ ist konstant.			
0·00192	**0·00187**	**0·00039**	**0·005**
0·00192	**0·00181**	**0·00078**	**0·010**
0·00192	**0·00170**	**0·00157**	**0·021**
0·00192	**0·00148**	**0·00314**	**0·050**
0·00192	**0·00134**	**0·00409**	**0·055**
Serie III. Das Verhältnis $\frac{C_{K\,Cr_2O_7}}{C_{HNO_3}}$ ist konstant.			
0·00096	**0·00085**	**0·00078**	**0·012**
0·00192	**0·00170**	**0·00157**	**0·021**
0·00288	**0·00255**	**0·00235**	**0·030**
0·00384	**0·00340**	**0·00304**	**0·052**

trationen mit Berücksichtigung der teilweisen Reduktion der Chromsäure durch das H_2O_2 auf Grund der von Spitalsky seinerzeit speziell ausgeführten Bestimmungen[1]) berechnet worden.

Die angeführten Werte des Bichromats $C_{0Cr_2O_7}$ werden auch zur Berechnung aller weiteren quantitativen Beziehungen herangezogen.

Wenn man nach der Tabelle 5, Serie I nicht etwa von einer umgekehrten Proportionalität zwischen den Biegepunkten entsprechenden H_2O_2-Konzentrationen und der Cr_2O_7-Konzentration sprechen kann, so sieht man doch ganz deutlich, dass sie jedenfalls zueinander in einer reziproken Beziehung stehen.

Bleibt nun die Konzentration des Bichromats konstant (Serie II), und wird diejenige der Säure variiert, so zeigt die Leitfähigkeitskurve ein analoges Bild mit dem prinzipiellen Unterschied, dass hier die $H^{\cdot}$-Konzentrationsabnahme sich mit dem Zuwachs der Säurekonzen-

[1]) Spitalsky, Zeitschr. f. anorg. Chemie **69**, 179 (1910).

tration in gerader Richtung ändert. Je grösser also die Konzentration der Säure bei konstanter Bichromatkonzentration ist, desto früher setzt das Aufsteigen der Leitfähigkeitskurve ein.

Bei gleichzeitiger Variation sowohl der Bichromat- wie auch der Säurekonzentration im konstanten Verhältnis, ist das Bild ziemlich gleich demjenigen bei der Säurevariation (Tabelle 5, III).

Es wurde seinerzeit von Spitalsky gezeigt[1]), dass bei der Variation sowohl der Säure- bei konstanter Bichromatkonzentrationen, als auch der Konzentration der freien Chromsäure, was unserem variierten konstanten Verhältnis entspricht, die Geschwindigkeitsmaxima sich ebenso verschieben und zwar erwies sich bei ihm die H_2O_2-Konzentration, die den Geschwindigkeitsmaxima entspricht, als einfach proportional der Konzentration der freien Chromsäure.

Wir sehen also hier, dass die Gesetzmässigkeiten bei der Umwandlung der Zwischenprodukte, sofern sie sich in den Leitfähigkeitsänderungen äussern, mit denjenigen der Reaktionsgeschwindigkeit und ihrer Änderungen in engster Verbindung stehen.

Um die uns interessierenden dynamischen Verhältnisse der Bildung der Zwischenprodukte und ihren Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit nach Möglichkeit zu klären, war es notwendig, die quantitativen Beziehungen festzustellen, welche bestehen zwischen der Konzentration des Katalysators, bzw. seiner Hilfsstoffe, der H-Ionen und der Konzentration der Zwischenprodukte, d. h. der Abnahme der H-Ionenkonzentration einerseits, und andererseits zwischen diesen Grössen und den Werten der Reaktionsgeschwindigkeit selbst.

Zu diesem Zweck mussten die Werte von $C_{0Cr_2O_7}$, C_H, $\varDelta C_H$ und V in verschiedenen Reaktionslösungen natürlich bei einer und derselben Konzentration des Substrates $C_{H_2O_2}$ miteinander verglichen werden und haben wir dafür die Konzentration $C_{H_2O_2}$ gleich 0·1 mol. gewählt.

Das ist eben die H_2O_2-Konzentration, die ziemlich nahe am Minimum der Reaktionsgeschwindigkeit liegt, bei der sich sowohl die Leitfähigkeit, als auch die Reaktionsgeschwindigkeit noch sehr bequem und genau bestimmen lassen, und andererseits die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Zusammensetzung der Konzentrationen des Katalysators stark ausgeprägt ist.

Die aus der Leitfähigkeitsabnahme in der auf S. 134 beschriebenen Weise berechneten Konzentrationen der durch Zwischenprodukte gebundener H-Ionen sind in diesem Falle zwecks weiterer Verwendung

---

[1]) Loc. cit **69**, 179 (1910).

mit dem oben auf der S. 134 abgeleiteten Korrektionsfaktor korrigiert worden.

Die Ausrechnung dieses Korrektionsfaktors ermöglichte der Umstand, dass Spitalsky in seiner Arbeit nicht nur die Reduktionsgleichgewichte der Chromsäure bei der Einwirkung des Wasserstoffsuperoxyds analytisch genau feststellte, sondern auch mit Hilfe der Diazoessigester-Katalyse die H-Ionenkonzentrationen in den Gleichgewichtslösungen genau ermittelte.

Allerdings beziehen sich die von Spitalsky bestimmten Werte auf die H-Ionenkonzentration der Katalysatorlösungen als solcher in Abwesenheit von Wasserstoffsuperoxyd. Wir sind aber zu der Annahme berechtigt, dass bei der von uns zum Vergleich herangezogenen Konzentration des Wasserstoffsuperoxyds 0·1 in unseren sauren Lösungen sämtliche H-Ionen bei der Bildung der Zwischenprodukte gebunden werden, so dass hier bei gegebenen, mit den von Spitalsky gebrauchten identischen Konzentrationen des Katalysators in seinem Gleichgewichtszustande die unmittelbar vor Anfang der weiteren katalytischen Reaktion vorhandenen H-Ionen, als gleich der H-Ionen Abnahmen während der Katalyse angenommen werden können.

Die Berechtigung zu einer solchen Annahme geben die von uns ausgeführten Versuche. Es hat sich nämlich aus den mit der Variation der Säurekonzentration ausgeführten Versuchsreihen bei konstanten Bichromatkonzentrationen (Tabelle 5, II) ergeben, dass die Werte der spezifischen Leitfähigkeit dieser Reaktionslösungen während der Katalyse bei der Konzentration 0·1 des Wasserstoffsuperoxyds und bei verschiedenen Anfangskonzentrationen der genommenen Salpetersäure untereinander gleich sind und zwar:

$C_{K_2Cr_2O_7}$	C_{HNO_3}	$\varphi \cdot 10^4$ bei $C_{H_2O_2} = 0{\cdot}1$
0·00192	0·00039	4·79
0·00192	0·00078	4·86
0·00192	0·00157	4·84
0·00192	0·00000	4·72

Die spezifische Leitfähigkeit einer 0·00192 mol. Kaliumbichromatlösung selbst beträgt $4{\cdot}865 \cdot 10^{-4}$ rez. Ohm.

Wir sehen also, dass bei verschiedenen die Konzentration des Bichromates nicht übersteigenden Anfangskonzentrationen der Säure die chemische Beanspruchung der H-Ionen bei der Katalyse eine so weitgehende ist, dass alle diese Reaktionslösungen bei den angegebenen

H_2O_2-Konzentrationen die gleiche spezifische Leitfähigkeit wie die neutrale Kaliumbichromatlösung besitzen.

Vergleichen wir nun den in bezug auf die Konzentrationen des Bichromates und der Salpetersäure mit demjenigen von Spitalsky identischen Versuch ($C_{K_2Cr_2O_7} = 0{\cdot}00192$, $C_{HNO_3} = 0{\cdot}00384$), für welchen Spitalsky mit Hilfe der Diazoessigester-Katalyse die H-Ionenkonzentrationen nach Bearbeitung mit Wasserstoffsuperoxyd zu 0·00060 norm. gefunden hat, so berechnet sich unser Korrektionsfaktor als Verhältnis des von Spitalsky ermittelten H-Ionkonzentrationswertes, zu dem von uns nach der Formel $\frac{\Delta_m \varphi}{350}$ berechneten, gleich

$$a = \frac{0{\cdot}00060}{0{\cdot}00091} = 0{\cdot}65. \qquad (6)$$

Den so berechneten Wert des Korrektionsfaktors a haben wir noch auf folgende Weise kontrolliert: Aus Versuchen von Spitalsky kennen wir die vollständige Ionenzusammensetzung von den Gleichgewichtslösungen des Katalysators, und andererseits haben wir die spezifische Leitfähigkeit derselben Lösungen gemessen.

Daraus lässt sich der Anteil der spezifischen Leitfähigkeit, welcher auf die Beweglichkeit des dreiwertigen Chroms in unseren Lösungen fällt, leicht berechnen, indem wir die H-Ionenkonzentrationen dieser Gleichgewichtslösungen gleich setzen:

$$C_{0H} = \frac{\varphi_0 \cdot 10^3 \,[111\, C_{0Cr_2O_7} + 74\, C_{K\cdot} + 70{\cdot}6\, C_{NO'_3} + (C_{0K.Cr_2O_7} - C_{0Cr_2O_7})x]}{350},$$

wo $C_{0K_2Cr_2O_7} - C_{0Cr_2O_7}$ der Konzentration des dreiwertigen Chroms entspricht (vgl. S. 133). Daraus ermittelt sich die Beweglichkeit x zu 35.

Mit Hilfe des so errechneten Wertes für die Beweglichkeit des dreiwertigen Chroms in unseren Reaktionslösungen, haben wir für verschiedene katalytische Lösungen ihren H-Ionengehalt vor der weiteren katalytischen Einwirkung des Wasserstoffsuperoxyds berechnet, und die so erhaltenen Werte wiederum mit denen aus der Abnahme der Leitfähigkeit während der Katalyse verglichen.

Dabei hat sich der Mittelwert von den aus verschiedenen Versuchen mit verschiedener Zusammensetzung des Katalysators berechneten und nur in engen Grenzen schwankenden Werten des Korrektionsfaktors zu 0·66 ergeben, welcher mit dem oben unmittelbar berechneten sehr gut übereinstimmt.

Mit Hilfe dieses Korrektionsfaktors $a = 0{\cdot}66$ haben wir nun die in der Kolumme 7 der Tabelle 6 gezeigten Werte der H-Ionenkonzentrationsabnahme bei der Bildung der Zwischenprodukte berechnet.

Tabelle 6. Die Beziehungen zwischen den der Konzentration $C_{H_2O_2} = 0{\cdot}1$ mol. entsprechenden Werten von Geschwindigkeit der Katalyse V, der gesamten Konzentration des Katalysators $C_{0Cr_2O_7}$ und gebundener Konzentration der H-Ionen — $\Delta C_{H^\cdot}$ bei der Variation des ursprünglichen Katalysators — und Säurekonzentration (vgl. S. 146).

NN der Versuche	$C_{K_2Cr_2O_7}$	$C_{0Cr_2O_7}$	C_{HNO_3}	$\Delta\varphi\cdot10^4$	$\Delta C_{H^\cdot}$ Unkorr.	$\Delta C_{H^\cdot}$ Korr.	$V\cdot10^4$
			Serie I.				
1	0·00096	**0·00074**	0·00157	2·137	0·00061	**0·00040**	**21**
2	0·00192	**0·00170**	0·00157	2·24	0·00064	**0·00042**	**61**
3	0·00288	**0·00266**	0·00157	2·16	0·00062	**0·00041**	**104**
4	0·00384	**0·00362**	0·00157	2·48	0·00071	**0·00047**	**143**
5	0·00480	**0·00458**	0·00157	2·13	0·00061	**0·00040**	**185**
6	0·00576	**0·00554**	0·00157	2·54	0·00072	**0·00048**	**237**
			Serie II.				
7	0·00192	**0·00192**	0·0000	0·14	0·00004	—[1]	**55**
8	0·00192	**0·00187**	0·00039	0·57	0·00016	—[1]	**61**
9	0·00192	**0·00181**	0·00078	1·34	0·00038	—[1]	**66**
10	0·00192	**0·00170**	0·00157	2·24	0·00064	**0·00042**	**61**
11	0·00192	**0·00163**	0·00203	2·45	0·00070	**0·00046**	**60**
12	0·00192	**0·00148**	0·00314	3·10	0·00083	**0·00058**	**45**
13	0·00192	**0·00138**	0·00384	3·17	0·00091	**0·00060**	**37**
14	0·00192	**0·00134**	0·00409	3·34	0·00096	**0·00063**	**34**
			Serie III.				
15	0·00096	**0·00085**	0·00078	1·41	0·00040	**0·00026**	**31**
16	0·00192	**0·00170**	0·00157	2·24	0·00064	**0·00042**	**61**
17	0·00288	**0·00255**	0·00235	2·45	0·00070	**0·00046**	**98**
18	0·00384	**0·00340**	0·00314	2·87	0·00082	**0·00054**	**157**

Betrachten wir nun näher die bei verschiedenen Anfangskonzentrationen sowohl des Katalysators als der Säure schliesslich erhaltenen Werte, so ergeben sich folgende bemerkenswerte Beziehungen.

In der Bichromatreihe bei konstanter Säurekonzentration (Serie I) wächst die Reaktionsgeschwindigkeit — direkt proportional der Konzentration des Bichromats.

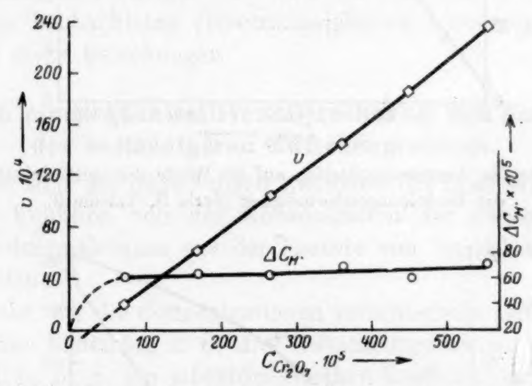
Bei der Variation der Bichromatkonzentration von 0·00074 bis 0·00554, wächst die Reaktionsgeschwindigkeit auf das 11·28fache, da-

[1] An diesen Werten ist wegen ihrer Kleinheit die Korrektur mit dem Faktor a nicht angebracht worden, weil hier auch der Einfluss der Gasbläschen ihre Berechnung illusorisch machen kann.

gegen ändert sich die Leitfähigkeitsabnahme, d. h. die entsprechende Abnahme der H-Ionenkonzentration beinahe gar nicht, und zeigt jedenfalls absolut keinen Parallelismus mit der Reaktionsgeschwindigkeit (Diagramm 8).

Wenn wir von den durch verschiedene Nebenfaktoren bedingten Schwankungen der ΔC_H-Werte absehen, so können wir annehmen, dass die Werte der H-Ionenkonzentrationsabnahmen bei der Bildung der Zwischenprodukte von der Konzentration des Bichromates vollständig unabhängig sind.

Ganz andere Beziehungen sehen wir nun bei der Variation der Säurekonzentration und konstantem Gehalt des Bichromates (Serie II).



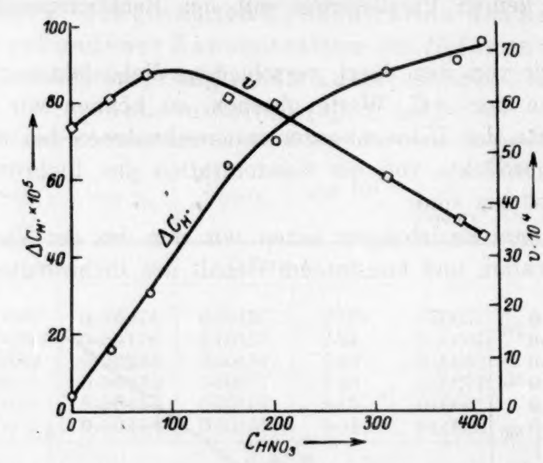
Diagr. 8. Einfluss der Bichromatkonzentration auf die Werte der Leitfähigkeitsabnahme und der Reaktionsgeschwindigkeit (Serie I, Tabelle 6).

Zwischen der Geschwindigkeit der Katalyse bei 0·1 mol. H_2O_2-Konzentration und der Anfangskonzentration der Säure besteht keine einfache Beziehung. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird zuerst etwas grösser. Bei weiterer Vergrösserung der C_{HNO_3} sinkt aber die Reaktionsgeschwindigkeit nach einer geraden Linie, wie dies das Diagramm 9 zeigt, immer weiter.

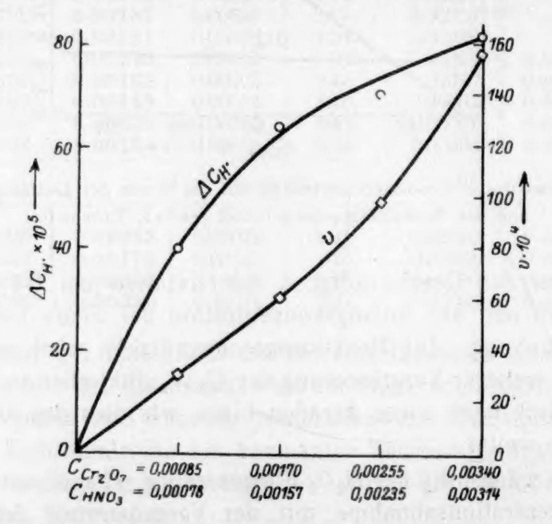
Dagegen wächst die der H_2O_2-Konzentration 0·1 mol. entsprechende H-Ionenkonzentrationsabnahme mit der Vergrösserung der Anfangskonzentration der Säure nach einer allerdings etwas gekrümmten Kurve immer weiter.

Bei der Vergrösserung der Anfangskonzentration der Säure auf das 10·48fache wächst die H-Konzentrationsabnahme auf das etwa 8fache.

In Anbetracht dessen, dass wir hier die *H*-Ionenabnahme wegen der Zwischenproduktsbildung nicht mit der Anfangskonzentration der



Diagr. 9. Einfluss der Säurekonzentration auf die Werte der Leitfähigkeitsabnahme und der Reaktionsgeschwindigkeit (Serie II, Tabelle 9).



Diagr. 10. Einfluss der Bichromat- und Säurekonzentration bei konstantem Verhältnis auf die Leitfähigkeitsabnahme und Reaktionsgeschwindigkeit (Serie III, Tabelle 9).

H-Ionen, sondern mit der ursprünglichen Konzentration der Salpetersäure vergleichen, ist es natürlich begreiflich, dass wir hier keine genaue direkte Proportionalität beobachten.

Es genügt uns auch die von uns festgestellte Tatsache, dass die H-Ionenabnahme mit der Erhöhung der Anfangskonzentration der Salpetersäure jedenfalls allmählich stark wächst, während, wie wir gesehen haben, die Reaktionsgeschwindigkeit durch ein flaches Maximum passierend sogar sinkt.

Es besteht also auch hier, d. h. zwischen der Säurekonzentration und H-Ionenabnahme einerseits, und Säurekonzentration und Reaktionsgeschwindigkeit andererseits kein Parallelismus.

Es besteht ein solcher Parallelismus nur in der dritten unserer Versuchsreihen, wo die Bichromat- und Säurekonzentration gleichzeitig im gleichen Verhältnis variiert werden (Diagramm 10). Es lässt sich übrigens dieser Parallelismus von den bei der ersten und zweiten Versuchsreihe beobachteten Gesetzmässigkeiten voraussehen und bestätigt daher diese Beziehungen.

Der Versuch einer quantitativen Berechnung der Konzentration des beständigeren Zwischenprodukts.

Es lassen sich die Beziehungen zwischen der Geschwindigkeit der Katalyse als Funktion von der Konzentration der Zwischenprodukte und allen anderen Grössen aus der Theorie von Spitalsky folgendermassen ableiten.

Bezeichnen wir die Konzentrationen verschiedener sich gleichzeitig und umkehrbar bildenden z. B. drei Zwischenprodukten mit C_{M_1}, C_{M_2} und C_{M_3}, mit p_1, p_2, p_3 die stöchiometrischen Koeffizienten für H-Ionen, d. h. die Anzahl der für die Bildung eines Molekels jedes Zwischenproduktes verbrauchten H-Ionen, und mit q_1, q_2, q_3 die analogen Koeffizienten für die Cr_2O_7''-Ionen, so bekommen wir folgende Ausdrücke für die Abnahme der H-Ionen und der Cr_2O_7''-Ionen wegen der Bildung von Zwischenprodukten.

$$C_H = C_{0H} - (p_1 C_{M_1} + p_2 C_{M_2} + p_3 C_{M_3}), \tag{7}$$

$$\varDelta C_H = C_{0H} - C_H = p_1 C_{M_1} + p_2 C_{M_2} + p_3 C_{M_3}, \tag{8}$$

und ebenso

$$\varDelta C_{Cr_2O_7} = C_{0Cr_2O_7} - C_{Cr_2O_7} = q_1 C_{M_1} + q_2 C_{M_2} + q_3 C_{M_3}. \tag{9}$$

Für die Geschwindigkeit der Katalyse haben wir andererseits

$$V = k_1 C_{M_1} + k_2 C_{M_2} + k_3 C_{M_3}, \tag{10}$$

wo k_1, k_2, k_3 die Geschwindigkeitskonstanten der unumkehrbaren Zersetzung der Zwischenprodukte M_1, M_2 und M_3 sind.

Vergleichen wir nun untereinander die drei Ausdrücke für V, $\varDelta C_H$ und $\varDelta C_{Cr_2O_7}$, so sehen wir eine vollständige Symmetrie in der Zu-

sammensetzung dieser Ausdrücke, also eine vollständige Symmetrie der Abhängigkeit der Werte von Geschwindigkeit, H-Ionenkonzentrationsabnahme und Bichromatkonzentrationsabnahme von den Konzentrationen der Zwischenprodukte und folglich von allen diese Konzentrationen bestimmenden Faktoren. Daraus sollte nun erwartet werden, dass die Werte von V und $\varDelta C_H$ als symmetrische Funktionen auch untereinander in symmetrischer Abhängigkeit sein werden, was aber, wie wir gesehen haben, nicht der Fall ist.

Es wird aber diese Symmetrie nur dann auch in der Tat bestehen müssen, wenn alle Glieder der Ausdrücke von V und $\varDelta C_H$ ihre reelle Bedeutung haben, d. h. wenn keines von den Koeffizienten p oder k gleich Null ist und ebenso, wenn die Konzentration von keinem Zwischenprodukte so klein ist, dass sie aus der entsprechenden Gleichung ausfällt.

Man wird daher umgekehrt je nach dem Vorhandensein, bzw. Abwesenheit der Symmetrie dieser Funktionen über die Werte von den Grössen p, k und C_M beurteilen und entsprechende Schlüsse in bezug auf die Bildung und dynamischen Eigenschaften verschiedener Zwischenprodukte ziehen können.

Wir sehen in unserem Falle, dass sich die Grössen V und $\varDelta C_H$ bei der Variation der Katalysatorzusammensetzung nicht symmetrisch verhalten (Diagramme 8, 9 und 10). Es müssen also die Ausdrücke für diese Grössen in unserem Falle auch nicht symmetrisch gebaut werden, d. h. es ist in unserem Falle ein Teil der Geschwindigkeitskonstanten k, oder der Koeffizienten p, bzw. ein Teil der Grössen C_M gleich Null zu setzen.

Dies bedeutet nun physikalisch-chemisch:

Es sind bei unserer Katalyse nicht alle Zwischenprodukte, die in Betracht kommen, eben solche, welche gleichzeitig H-Ionen verbrauchen und grosse Affinitätskonstanten besitzen, d. h. in relativ grösseren Konzentrationen während der Katalyse auftreten und gleichzeitig auch sich sehr schnell unumkehrbar zersetzen (grosse kinetische Konstanten k).

Es kann sein, dass das eine oder das andere Zwischenprodukt wohl sich mit grosser Affinitätskonstante bildet und also in bedeutender Konzentration bei der Katalyse auftritt, aber wegen seines relativen kleineren Labilitätsgrades (seiner grösseren Beständigkeit) eine relativ kleine Geschwindigkeitskonstante seiner Zersetzung besitzt (d. h. $k = 0$), oder bei seiner Bildung keine H-Ionen verbraucht (d. h. $p = 0$).

Betrachten wir nun von diesem Standpunkte aus unseren Fall.

Bei neutralem Bichromat verläuft die Reaktion monomolekular und ohne merklichen Verbrauch der H-Ionen, ohne merkliche Abnahme der Leitfähigkeit infolge der Zwischenproduktbildung.

Es kann dies wahrscheinlich dadurch zustande kommen, dass die sich mit Bichromat bildenden Zwischenprodukte sehr kleine Affinitätskonstanten besitzen und deswegen nur in sehr kleinen Konzentrationen auftreten, dabei aber wegen grosser Geschwindigkeitskonstanten der unumkehrbaren Zersetzung eben als aktive Zwischenprodukte die Katalyse leiten.

Sollte sich bei neutralem Bichromat, ausser dem keine H-Ionen verbrauchenden, noch solches bilden, welches die H-Ionen verbraucht, so erscheint es wegen des monomolekularen Verlaufes der Reaktion jedenfalls höchst wahrscheinlich, dass auch dieses aktive Zwischenprodukt sehr kleine Affinitätskonstante besitzt, deswegen nur in sehr kleiner Konzentration auftritt und eine nur unmerkliche H-Ionenabnahme bedingt.

Es existieren also in unserer Reaktion ein oder zwei Zwischenprodukte, welche grosse kinetische Konstanten und sehr kleine Affinitätskonstanten besitzen, von welchen eins eventuell auch keine H-Ionen zu seiner Bildung verbraucht.

Es folgt dann daraus, dass diese zwei Zwischenprodukte aus der Gleichung für $\Delta H^{\cdot}$ ausfallen, die dann lautet: $\Delta C_H = a_3 C_{M3}$, während die den aktiven Zwischenprodukten entsprechenden Glieder in der Gleichung von V wegen grosser Werte von ihren kinetischen Konstanten k_1 und k_2 bestehen bleiben.

Andererseits haben wir die Verwicklung der Kinetik in den sauren Bichromatlösungen, die sich (Diagramm 1) in der starken Verminderung der Geschwindigkeit gegenüber den Bichromatkurven bei grösseren H_2O_2-Konzentrationen und in dem starken Aufsteigen der Geschwindigkeit gegen Ende der Katalyse und in sonst allen Eigentümlichkeiten der Kinetik äussert.

Es erscheint nun sehr plausibel, anzunehmen, dass sich in sauren Lösungen ausser den zwei bzw. einem oben bezeichneten noch ein oder mehrere Zwischenprodukte bilden, welche eben die H-Ionen verbrauchen, dass sie eben grosse Affinitätskonstanten besitzen und deswegen sowohl die Cr_2O_7-, als auch die H-Ionen weitgehend binden und dadurch die beobachtete Leitfähigkeitsabnahme bedingen und dass diese Zwischenprodukte wenig aktiv sind, d. h. dass ihre kinetischen Konstanten relativ klein sind.

Durch solche Annahme, die mit der Form der Geschwindigkeitskurven im Einklang stehen, kommen wir zu den Ausdrücken:

$$V = k_1 C_{M_1} + k_2 C_{M_2} + k_3 C_{M_3}, \quad (11)$$

$$\Delta C_H = a_3 C_{M_3}, \quad (12)$$

welche der von uns gefundenen Unsymmetrie dieser Funktionen vollständig Rechnug tragen.

Wir kommen zu dem sehr interessanten Schluss, dass die Katalyse sowohl in neutralen Bichromatlösungen, wie auch in Säuren durch dieselben aktiven Zwischenprodukte geleitet wird, dass also die Verwicklung der Kinetik in sauren Lösungen eben durch die Bildung und umkehrbaren Rückzerfall eines beständigeren, den Katalysator und die H-Ionen bindenden Zwischenproduktes bedingt ist.

Dieses Zwischenprodukt verdient insofern ein besonderes Interesse, als es wegen seiner grossen Affinitätskonstante rechnerisch leichter fassbar ist und andererseits als eben dieses Produkt die ausserordentliche, dabei aber gesetzmässige Verwicklung der Reaktionskinetik durch seine umkehrbaren Umwandlungen bestimmt.

Die chemische Natur und die Affinitätskonstante des beständigeren Zwischenproduktes.

Die Annahme, dass sich gleichzeitig mit den aktiven Zwischenprodukten auch beständigere Produkte bilden, findet ihre Bestätigung in den präparativen Untersuchungen von Pissarjevsky[1]) und besonders von Riesenfeld[2]).

So gelang es z. B. Riesenfeld durch Erniedrigung der Temperatur einer Mischung von konzentrierten Lösungen von Wasserstoffsuperoxyd und Chromsäure aus derselben je nach den Bedingungen verschiedene gut definierte Verbindungen der Überchromsäuren zu erhalten.

Diese, in festem trockenen Zustande beständige Verbindungen, zersetzen sich in der Lösung mehr oder weniger energisch je nach dem Säuregrad der Lösung zu Chromsäure und Sauerstoff.

Wir können bisher noch nichts Entscheidendes darüber sagen, ob diese Perchromate mit den Zwischenprodukten identisch sind, welche bei uns in der Reaktionslösung während der Katalyse fungieren. Aber wir können uns auf die Beziehungen stützen, die wir während der Katalyse mit Hilfe der Leitfähigkeitsmessungen beobachtet haben und

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **40**, 368 (1901); **43**, 173 (1902); Zeitschr. f. anorg. Chemie **32**, 341 (1902).

[2]) Ber. **38**, 1885, 3380, 3578 (1905).

die ja letzten Endes die Gleichgewichts- bzw. die Dissoziationsverhältnisse der Zwischenprodukte wiedergeben.

Wir werden sehen, dass wir uns die Zusammensetzung unseres beständigeren Überchromsäurekomplexes am wahrscheinlichsten aus 1 H-Ion, 2 Cr_2O_7-Ionen und 2 Molekülen von Wasserstoffsuperoxyd vorstellen können.

Ist eine solche Annahme über die Stöchiometrie unseres Zwischenproduktes richtig, dann müssen die sich auf diese Annahme stützenden Gleichgewichtsgleichungen und die Dissoziationsverhältnisse die von uns beobachteten Leitfähigkeitswerte bei einer gegebenen Konzentration des Wasserstoffsuperoxyds genau wiedergeben und, was dasselbe ist, muss der aus den Leitfähigkeitsabnahmewerten berechnete Verbrauch der H-Ionen mit den theoretisch berechneten übereinstimmen, d. h. es muss der von uns berechnete Korrektionsfaktor $a = 0{\cdot}66$ auch hier wieder bestätigt werden.

Bei dieser Annahme muss das Überchromsaureanion dreiwertig sein. Daraus ergibt sich die spezifische Leitfähigkeit unserer Reaktionslösung in einem gegebenen Reaktionsmoment zu[1])

$$\varphi = 350(C_{0H} - C_M) + 111(C_{0Cr_2O_7} - 2C_M) + 3l, \qquad (13)$$

wo l die äquivalente Beweglichkeit des komplexen Anions ist.

Daraus berechnet sich, unter Annahme unseres Berechnungsfaktors 0·66, der Beweglichkeitswert dieses Aniones zu $l = 14$.

Ein solcher Wert von Beweglichkeit ist aber höchst unwahrscheinlich. Der wahrscheinliche Wert der Beweglichkeit dieses Aniones wird analog demjenigen des Bichromates etwa 60 sein.

Setzen wir die Beweglichkeit von $l = 60$ ein, dann bekommen wir umgekehrt für den Korrektionsfaktor a den Wert 0·86 anstatt 0·66.

Es kann also das Komplexanion unmöglich als dreiwertiges in den Gleichgewichten funktionieren, d. h. dreistufig dissoziiert sein, was in Gegenwart von Kationen (Kaliumionen) wahrscheinlich darauf zurückzuführen ist, dass sich durch Verbindung mit Kaliumionen die Anionen mit kleinerer Wertigkeit bilden können, d. h., dass die elektrolytische Dissoziation unseres Komplexes sich nur zwei- bzw. einstufig vollzieht.

Stellen wir uns das allgemeine Schema vor als

$$2\,Cr_2O_7'' + 2H_2O_2 + H^{\cdot} + nK^{\cdot} \rightleftarrows M^{(x)}, \qquad (14)$$

wo n die Anzahl der in Verbindung mit dem Komplexanion tretenden

---

[1]) Es werden dabei die sich in ganz kleinen Mengen bildenden aktiven Zwischenprodukte vernachlässigt.

Kaliumionen und x die Wertigkeit des zum Teil neutralisierten Aniones ist, so dass $n + x = 3$, dann ist

$$\varphi_0 = 350\,C_{0H} + 111\,C_{0\,Cr_2O_7} + 74{\cdot}4\,C_K \tag{15}$$

und

$$\left.\begin{aligned}\varphi = 350(C_{0H} - C_M) + 111(C_{0\,Cr_2O_7} - 2\,C_M)\\ + 74{\cdot}4(C_K - nC_M) + xl.\end{aligned}\right\} \tag{16}$$

Setzen wir $l = 60$, dann folgt

$$\Delta\varphi = \varphi_0 - \varphi = (572 + 74{\cdot}4n - 60x)\,C_M \tag{17}$$

oder

$$C_M = \frac{\Delta\varphi}{572 + 74{\cdot}4n - 60x}. \tag{18}$$

Andererseits ist $C_M = \Delta C_H = \frac{\Delta\varphi}{530}$. Folglich $60x - 74{\cdot}4n = 42$. Da aber $x + n = 3$, so resultiert $x = 1{\cdot}973$, d. h. $x = 2$ und $n = 1$. Es folgt daraus als das wahrscheinlichste gemeinsame Schema der Bildung und der elektrolytischen Dissoziation des beständigeren Zwischenproduktes:

$$2\,Cr_2O_7'' + 2\,H_2O_2 + K^{\cdot} + H^{\cdot} \rightleftarrows KH_5Cr_4O_{18}''. \tag{19}$$

Mit der so festgesetzten Zusammensetzung unseres beständigeren Zwischenproduktes können wir jetzt die Gleichgewichtsgleichung für seine Bildung aus Wasserstoffsuperoxyd aufstellen. Sie wird lauten:

$$\frac{C_M}{(C_{0H} - C_M)(C_{0\,Cr_2O_7} - 2C_M)^2(C_{0K} - C_M)\,C^2_{H_2O_2}} = K. \tag{20}$$

Bezeichnen wir $(C_{0\,Cr_2O_7} - 2C_M)$, d. h. die Konzentration des ungebundenen Bichromates mit $(C_{Cr_2O_7})$ und die der ungebundenen Kaliumionen $(C_{0K} - C_M)$ mit C_K, dann wird

$$C_M = \frac{K \cdot C_{0H} \cdot C^2_{Cr_2O_7} \cdot C_K \cdot C^2_{H_2O_2}}{1 + K C^2_{Cr_2O_7} \cdot C_K \cdot C^2_{H_2O_2}} \tag{21}$$

und die Konzentration der freien ungebundenen H-Ionen

$$C_H = C_{0H} - C_M = \frac{C_{0H}}{1 + K C^2_{Cr_2O_7} \cdot C_K \cdot C^2_{H_2O_2}}, \tag{22}$$

und daraus

$$K = \frac{C_{0H} - C_H}{C_H} \cdot \frac{1}{C^2_{Cr_2O_7} \cdot C_K \cdot C^2_{H_2O_2}}. \tag{23}$$

Die Potenzen aller hier auftretenden Grössen sind durch das von uns angenommene stöchiometrische Schema bestimmt und folglich wird bei der aus der Gleichung ersichtlichen Empfindlichkeit der Konstante K zu den angenommenen Potenzen die Prüfung dieser Gleichgewichtsgleichung an unseren experimentellen Ergebnissen eine genügende Kontrolle der Richtigkeit dieser Gleichung sein.

Nun können wir (S. 148) ohne grossen Fehler setzen:

$$C_{0H} = \Delta_m C_H = a \cdot \Delta_\varphi C_H.$$

Nach der Form der Leitfähigkeitskurve kann $\Delta_m C_H = \Delta_{0\cdot 1} C_H$, d. h. die Abnahme der C_{0H} bei $C_{H_2O_2} = 0{\cdot}1$ gleich der beobachteten maximalen Abnahme angenommen werden.

Der hohe Wert von K lässt dies seinerseits ruhig zu.

Weiter: $$C_{0H} - C_H = \Delta C_H,$$

folglich $$C_H = C_{0H} - \Delta C_H = \Delta_m C_H - \Delta C_H. \tag{24}$$

Andererseits ist (S. 134)

$$\Delta_m C_H = \frac{\varphi_0 - \varphi_m}{350} \cdot \alpha,$$

$$\Delta C_H = \frac{\varphi_0 - \varphi}{350} \cdot \alpha,$$

und $$C_H = \frac{\varphi - \varphi_m}{350} \cdot \alpha.$$

Daraus unter Berücksichtigung von (23):

$$K = \frac{\varphi_0 - \varphi_m}{\varphi - \varphi_m} \cdot \frac{1}{C^2_{Cr_2O_7} \cdot C_K \cdot C^2_{H_2O_2}} = \frac{\Delta_m \varphi}{\Delta_m \varphi - \Delta \varphi} \cdot \frac{1}{C^2_{Cr_2O_7} \cdot C_K \cdot C^2_{H_2O_2}}. \tag{25}$$

Die Werte der Konzentrationen der freien (ungebundenen) Ionen $C_{Cr_2O_7}$ und C_K berechnen sich leicht aus den Werten C_H und ΔC_H, denn wir wissen nach dem stöchiometrischen Schema des Zwischenproduktes, dass einem verschwindenden H-Ion 2 Cr_2O_7-Ionen und 1 K-Ion entsprechen, d. h.:

$$C_{0Cr_2O_7} - C_{Cr_2O_7} = \Delta C_{Cr_2O_7} = 2 \Delta C_H = 2 \cdot a \cdot \Delta_\varphi C_H,$$

$$C_{0K} - C_K = \Delta C_K = \Delta C_H = a \cdot \Delta_\varphi \cdot C_H.$$

Daraus $$C_{Cr_2O_7} = C_{0Cr_2O_7} - 2a \cdot \Delta_\varphi \cdot C_H = C_{0Cr_2O_7} - 2 \frac{\varphi_0 - \varphi}{530},$$

$$C_K = C_{0K} - a \cdot \Delta_\varphi \cdot C_H = C_{0K} - \frac{\varphi_0 - \varphi}{530}.$$

Jetzt können wir die Gleichgewichtsgleichung unseres beständigeren Zwischenproduktes auf Grund experimenteller Ergebnisse prüfen.

Dazu werden wir die Gleichgewichtskonstante K aus verschiedenen unserer Versuche berechnen und zwar müssen wir am besten diejenigen Punkte unserer Leitfähigkeitskurven nehmen, welche dem begonnenen umkehrbaren Zerfall des beständigeren Zwischenproduktes entsprechen, d. h. bei einer solchen Konzentration des Wasserstoffsuperoxyds, bei welcher der Übergang der Geschwindigkeit der Kata-

lyse von dem Mininum zu dem Maximum bzw. das Ansteigen der Leitfähigkeitskurve stattfindet.

Die richtige Auswahl dieser H_2O_2-Konzentration hat Bedeutung in bezug auf die Zuverlässigkeit aller dazu gehörigen Werte und ist insofern erschwert, als eben hier bei kleinen H_2O_2-Konzentrationen die Leitfähigkeit wie auch die Reaktionsgeschwindigkeit sich schnell ändert und nicht sehr genau bestimmbar sind, wie auch andererseits kleine Versuchsfehler sehr merklich die anderen Grössen verschieben. Besonders unzuverlässig sind diejenigen Versuche, wo (z. B. bei grossen Katalysatorkonzentrationen) die Reaktionsgeschwindigkeit überhaupt sehr gross ist. Wir haben deswegen bei der Berechnung von K solche Versuche weggelassen.

In der Tabelle 7 sind nun die Resultate dieser Berechnung von K aus 8 unabhängigen, oben (Tabelle 6) angeführten Versuchen zusammengestellt. Wenn die Schwankungen der auf diese Weise berechneten Werte von K innerhalb der einzelnen Versuche (mit verschiedenen $C_{H_2O_2}$) auch ziemlich gross sind, so zeigen die Mittelwerte an allen Versuchen eine auffallende Übereinstimmung.

Tabelle 7.

Die Affinitätskonstante K des beständigeren Zwischenproduktes nach der Gleichung $K = \frac{C_{0H} - C_H}{C_H} \frac{1}{C^2_{Cr_2O_7} \cdot C_{K^\cdot} \cdot C^2_{H_2O_2}}$ auf Grund der experimentellen Ergebnisse (Tabelle 6).

Vers. Nr.	$C_0Cr_2O_7''$	$C_0H^\cdot = \Delta_{Kr} C_{H^\cdot}$	$C_0K^\cdot$	$C_{H_2O_2}$	$C_{Cr_2O_7''}$	$C_{H^\cdot}$	C_K	K	Mittelwert K
3	0·00266	0·00041	0·00576	0·003	0·00214	0·00015	0·00550	$0{\cdot}8 \cdot 10^{13}$	$\mathbf{1{\cdot}0 \cdot 10^{13}}$
	0·00266	0·00041	0·00576	0·0015	0·00230	0·00023	0·00558	$1{\cdot}2 \cdot 10^{13}$	
4	0·00362	0·00047	0.00768	0·0015	0·00315	0·000235	0·00744	0·6	$\mathbf{0{\cdot}6 \cdot 10^{13}}$
10	0·00170	0·00042	0·00384	0·015	0·00100	0·00007	0·00349	0·6	$\mathbf{1{\cdot}05 \cdot 10^{13}}$
	0·00170	0·00042	0·00384	0·005	0·00116	0·00015	0·00357	1·5	
12	0·00148	0·00058	0·00384	0·058	0·00037	0·000025	0·00329	1·5	$\mathbf{0{\cdot}95 \cdot 10^{13}}$
	0·00148	0·00058	0·00384	0·052	0·00040	0·00004	0·00330	0·9	
	0·00148	0·00058	0·00384	0·040	0·00046	0·00007	0·00333	0·7	
	0·00148	0·00058	0·00384	0·008	0·00086	0·00027	0·00353	0·7	
13	0·00138	0·00060	0·00384	0·047	0·00029	0·000055	0·00330	1·6	$\mathbf{1{\cdot}15 \cdot 10^{13}}$
	0·00138	0·00060	0·00384	0·028	0·00044	0·00013	0·00337	0·7	
14	0·00134	0·00063	0·00384	0·041	0·00030	0·00011	0·00332	0·9	$\mathbf{1{\cdot}25 \cdot 10^{13}}$
	0·00134	0·00063	0·00384	0·005	0·00077	0·000345	0·00356	1·6	

Mittelwert $K = 1{\cdot}0 \cdot 10^{13}$.

Mit Hilfe dieser berechneten K-Werte haben wir umgekehrt für einige Versuche ihre Leitfähigkeitskurven ausgerechnet und mit den experimentellen verglichen.

Die Diagramme 11 und 12 zeigen die vorzügliche Übereinstimmung.

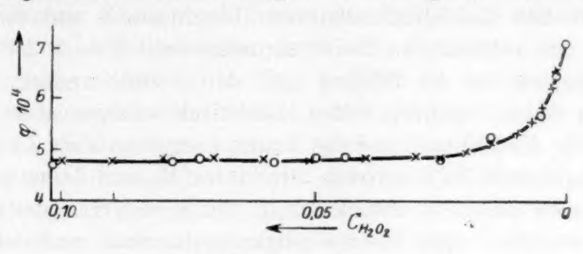


Diagramm 11.

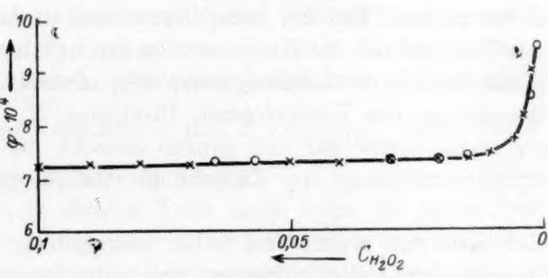


Diagramm 12.

Vergleich der aus Gleichgewichtsbedingungen des Zwischenproduktes berechneten ——× und experimentell gefundenen ——⊙ Leitfähigkeitswerte während der Katalyse.

$C_{K_2Cr_2O_7} = 0{\cdot}00192$, $C_{HNO_3} = 0{\cdot}00157$. $C_{K_2Cr_2O_7} = 0{\cdot}00288$, $C_{HNO_3} = 0{\cdot}00157$.

Die unbeständigen Zwischenprodukte M_1 und M_2.

Indem wir auf Grund aller oben beschriebenen experimentellen Resultate als zweifellos festgestellt betrachten können, dass das Zwischenprodukt M_3 mit wahrscheinlicher Zusammensetzung $KH_5Cr_4O_{18}''$ und der Affinitätskonstante $K = 1 \cdot 10^{13}$ durch weitgehende Bindung der H-Ionen und des Katalysators und ihre Wiedergabe den für die Kinetik der Katalyse massgebendsten Faktor darstellt, wollen wir jetzt versuchen, die übrigen Zwischenprodukte, die sich offenbar gleichzeitig bilden und die katalytische Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds bewirken, genauer zu bestimmen.

Wir wissen ja auf Grund der theoretischen Gesetze der Katalyse[1]), dass die Geschwindigkeitskurven mit einem Geschwindigkeitsminimum

[1]) Spitalsky, Zeitschr f. physik. Chemie **122**, 257 (1926).

und einem Maximum die gleichzeitige Existenz und die umkehrbare Ineinanderverwandlung von mindestens drei verschiedenen Zwischenverbindungen aus Katalysator und Substrat verlangen.

Die Betrachtung der kinetischen Kurven und ihres Zusammenhanges mit den Leitfähigkeitskurven (Diagramm 3 und 6) lehrt uns auch, dass das beständigere Zwischenprodukt mit $K = 1 \cdot 10^{13}$, welches die Bedingungen für die Bildung und den Zerfall anderer aktiveren Zwischenprodukte reguliert, selbst katalytisch weniger aktiv ist.

Diese für die Existenz und das Funktionieren anderer Zwischenprodukte massgebende Rolle unseres Produktes M_3 und seine grosse Affinitätskonstante macht es zweckmässig, den ersten Teil der Geschwindigkeitskurven (vor dem Geschwindigkeitsminimum) und den zweiten (nach dem Minimum), jeden für sich zu betrachten.

Während im zweiten Teil die komplizierte und starke Veränderlichkeit mit der Zeit und mit der Konzentration des Substrates, sowohl der Geschwindigkeits- wie der Leitfähigkeitswerte, offenbar mit der allmählichen Dissoziation des beständigeren Produktes M_3 im engsten Zusammenhang steht, bleibt auf der ganzen Strecke der Kurve vor dem Geschwindigkeitsminimum das Zwischenprodukt M_3 praktisch undissoziiert.

Wir wollen nun den ersten Teil näher betrachten, für welchen also charakteristisch sind: die grösseren Konzentrationen des H_2O_2 (von beliebig hoher Anfangskonzentration bis etwa 0·06 M), der grösste Teil des Katalysators in Form von $M_3 - KH_5Cr_4O_{18}''$, dessen Konzentration in diesem ganzen Intervall praktisch konstant ist, die kleinste und praktisch konstante Konzentration der Cr_2O_7- und H-Ionen in ungebundenem Zustande.

Je nach dem Anfangsverhältnis Säure und Bichromat wird sich auch im ersten Teil der Katalyse das gegenseitige Verhältnis zwischen freien Cr_2O_7-Ionen, H-Ionen und M_3-Komplexionen in gewissen Grenzen (Gleichung 20, S. 158) ändern, aber im grossen und ganzen kann die Reaktionslösung in diesem Gebiet als neutrale Bichromatlösung betrachtet werden.

Daraus folgt, dass auch in saueren Lösungen die Katalyse im ersten Teil durch dieselben aktiven Zwischenprodukte bewirkt wird, wie in neutralen Bichromatlösungen (S. 138). Der Unterschied in der Kinetik ist darauf zurückzuführen, dass in saueren Lösungen ausser dem für die neutralen Lösungen charakteristischen Zwischenprodukt noch andere und in erster Linie das beständigere M_3 fungieren, welche die für die monomolekulare Reaktion charakteristische gerade Linie

der Geschwindigkeit in solche verwandeln, welche mehr oder weniger gerade bleibend allmählich (je nach der H-Ionenkonzentration) ihre Neigung gegen die Abszissenachse verkleinern, ohne durch den Nullpunkt der Koordinaten durchzugehen (Diagramm 1).

Wir werden sehen, dass dieser geradlinige Teil unserer komplizierten Geschwindigkeitskurven durch die Annahme der genannten zwei Zwischenprodukte — des M_1, welches in neutraler Bichromatlösung die monomolekulare Reaktion bedingt, und des M_3 — das beständigere — sich genügend genau wiedergeben lässt.

Besonderes Interesse bietet dabei der Umstand, dass wir von diesen zwei Zwischenprodukten M_1 und M_3 schon ganz bestimmte experimentelle Angaben besitzen und zwar wissen wir von dem Zwischenprodukt M_3 seine Affinitätskonstante $K_3 = 1 \cdot 10^{13}$ (Tabelle 7) und dass es eine sehr kleine kinetische Konstante besitzt, während wir von dem anderen M_1 nach früheren Versuchen von Spitalsky[1]) wissen, dass es eine sehr kleine Affinitätskonstante (monomolekularer Verlauf der Katalyse) und die kinetische Konstante k_1 hat, $k_1 = \frac{K}{0.4343}$, deren Wert in verdünnteren Lösungen gleich 32 beträgt.

Ob sich in diesem Teile auch noch das dritte Zwischenprodukt gleichzeitig betätigt, oder ob dieses erst im zweiten Teil der Geschwindigkeitskurve mit der Dissoziation des beständigeren Produktes M_3 wirksam wird, soll uns weiter unten die genauere Analyse der tatsächlichen Verhältnisse zeigen.

Sind C_{M_1} und C_{M_3} die Konzentrationen und k_1 und k_3 die Geschwindigkeitskonstanten der unumkehrbaren Zersetzung dieser zwei Zwischenprodukte M_1 und M_3, so wird also die Reaktionsgeschwindigkeit in dem ersten Teile der Katalyse

$$v' = k_1 C_{M_1} + k_3 C_{M_3} \tag{26}$$

sein.

Wir nehmen für M_1 an:

$$M_1 \rightleftarrows Cr_2O_7'' + H_2O_2, \tag{27}$$

d. h.

$$C_{M_1} = K_1 \cdot C_{Cr_2O_7} \cdot C_{H_2O_2}, \tag{28}$$

(wo K_1 sehr klein ist).

Dann ist die partielle Geschwindigkeit V_1:

$$V_1 = k_1 \cdot C_{Cr_2O_7} \cdot C_{H_2O_2}, \tag{29}$$

wo also k_1 gleich 32 ist.

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **53**, 189 (1907).

In saueren Lösungen in Gegenwart von dem Produkt M_3 wird V_1 gleich:

$$V_1 = k_1 (C_{0Cr_2O_7} - 2\, C_{M_3})\, C_{H_2O_2} \qquad (30)$$

und die Gesamtgeschwindigkeit V' gleich:

$$V' = V_1 + V_3 = k_1 (C_{0Cr_2O_7} - 2\, C_{M_3})\, C_{H_2O_2} + k_3\, C_{M_3}. \qquad (31)$$

Indem, wie wir gesehen haben, C_{M_3} gleich C_{0H} gesetzt werden kann, ist

$$V' = k_1 (C_{0Cr_2O_7} - 2\, C_{0H})\, C_{H_2O_2} + k_3\, C_{0H}. \qquad (32)$$

Diese Gleichung stellt nichts anderes dar, als eine gerade Linie, welche eben nicht durch den Nullpunkt der Koordinaten durchgeht. Dies tut sie nur im Falle, wenn das zweite Glied $k_3\, C_{0H}$ verschwindend klein wird (in neutralen Lösungen des Bichromats).

Mit dem Steigen des C_{0H} wird die gerade Geschwindigkeitslinie ihren Neigungswinkel gegen die Abszissenachse immer kleiner werden lassen, als ob sie sich um ihre eigene Achse drehte und der Ordinatenabschnitt $k_3 C_{0H}$ zwischen Nullpunkt und Schnittpunkt der Ordinatenachse mit der weitergeführten Geschwindigkeitskurve wird immer grösser werden, bis bei einem gegebenen Wert von C_{0H} gleich

$$2\, C_{0H} = C_{Cr_2O_7}$$

das erste Glied verschwindet und die Geschwindigkeitskurve einer Reaktion nullter Ordnung entsprechend zu einer der Abszissenachse parallelen Horizontalen wird.

Alle diese Beziehungen entsprechen in der Tat vollständig den von Spitalsky erhaltenen experimentellen Resultaten, wie dies schon der erste Blick auf das Diagramm 1 zeigt.

Es geben uns aber die experimentellen Resultate die Möglichkeit, nicht nur uns noch genauer in der Richtigkeit der gemachten Annahme und der aufgestellten Gleichung überzeugen, sondern auch die Werte der partiellen Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_3 zu berechnen.

Am einfachsten machen wir dies graphisch, indem wir den geradlinigen Teil einer jeden beliebigen Geschwindigkeitskurve in saueren Lösung bis zum Schnittpunkt derselben mit der Ordinate fortsetzen und den Ordinatenabschnitt $p = k_3 C_{0H}$ ablesen. Aus dem abgelesenen Wert durch seine Division durch den jedesmal bekannten Wert von C_{0H} bekommen wir gleich die gesuchte Grösse von k_3.

Bestimmen wir andererseits die Tangente von dem Neigungswinkel desselben geradlinigen Teiles der Geschwindigkeitskurve zu der Abszissenachse, indem wir setzen:

$$\operatorname{tg}\alpha = \frac{V' - V_3}{C_{H_2O_2}} = k_1(C_{Cr_2O_7} - 2\,C_{0H}), \qquad (33)$$

so bekommen wir den Wert

$$k_1 = \frac{\operatorname{tg}\alpha}{C_{Cr_2O_7} - 2\,C_{0H}} = \frac{V' - V_3}{(C_{0Cr_2O_7} - 2\,C_{0H})\,C_{H_2O_2}}. \qquad (34)$$

In der Tabelle 8 sind nun auf solche Weise mit Hilfe von fünf Versuchen (Tabelle 6, Serie II) die Werte der Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_3 berechnet.

Tabelle 8. Die Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_3 der Zwischenprodukte M_1 und M_3 aus den geradlinigen Teilen der Geschwindigkeitskurven.

$C_{0Cr_2O_7}$	C_{0H}	$V_3 = k_3 C_{0H}$ graphisch abgelesen	k_3	k_1	Mittelwert
0·00170	0·00042	22—23 · 10^{-4}	5·2—5·5 Mittelwert 5·4	45, 45, 44, 40, 40	43
0·00163	0·00046	27—28 · 10^{-4}	5·9—6·1 Mittelwert 6·0	45, 41	43
0·00148	0·00058	33—34 · 10^{-4}	5·7—5·9 Mittelwert 5·8	41, 41, 43	42
0·00138	0·00060	28—31 · 10^{-4}	4·8—5·2 Mittelwert 5·0	43, 40, 35, 35, 37	42
0·00134	0·00063	36 · 10^{-4}	5·7	—	—
			Mittelwert 5·6		42

Wie wir sehen, erweisen sich die Werte der beiden Konstanten in verschiedenen unabhängigen Versuchen ziemlich gut konstant, und der Wert von $k_1 = 42$ steht auffallend demjenigen aus Spitalskys Versuchen — 32 — nahe, nur ist er etwas grösser, was aber, wie wir gleich sehen werden, seine natürliche Erklärung hat (S. 167).

Durch die Überlagerung der zwei partiellen Geschwindigkeiten V_1 und V_3 ($k_1 = 42$ und $k_3 = 5·6$) wird das oben geschilderte Bild (Diagramm 1) der Verschiebung der geradlinigen Teile der Geschwindigkeitskurven bedingt und durch das von der Säurekonzentration ab-

hängende Überwiegen der einen $-V_1$ oder der anderen Geschwindigkeit $-V_3$ werden die früher beschriebenen Beziehungen zwischen den der $C_{H_2O_2} = 0{\cdot}1$ entsprechenden Geschwindigkeitswerten und H-Ionenabnahme (Leitfähigkeitswerten) bei der Variation der Bichromat- und der Säurekonzentration verursacht (Diagramm 8, 9 und 10).

Wir können jetzt diesen Beziehungen näher treten, und wir werden sehen, dass sie mit der aufgestellten Gleichung der Reaktionsgeschwindigkeit und den aus Geschwindigkeitskurven berechneten Konstantenwerten in vollem Einklang stehen.

Es wird die Geschwindigkeitsgleichung für $C_{H_2O_2} = 0{\cdot}1$ lauten:

$$V'_{0\cdot 1} = 4{\cdot}2\, C_{0\,Cr_2O_7} - 2{\cdot}8\, C_{0\,H} \tag{35}$$

und nach Gleichung (21)

$$C_{M_3} = \frac{10^{11}(C_{0\,Cr_2O_7} - 2\,C_{0\,H})^2(C_{0\,K} - C_{0\,H})}{1 + 10^{11}(C_{0\,Cr_2O_7} - 2\,C_{0\,H})^2(C_{0\,K} - C_{0\,H})} \cdot C_{0\,H}. \tag{36}$$

Betrachten wir nun die erste Versuchsserie (Tabelle 6, I und Diagramm 8), d. h. die Variation der Bichromatkonzentration.

Es ist klar, dass dabei die Geschwindigkeit V' beinahe proportional der Bichromatkonzentration steigen wird, weil ja die Änderung des Säuregrades wegen der Hydrolyse nur eine untergeordnete Rolle spielt und die Grösse ΔC_H (Abnahme der Leitfähigkeit) wegen dem zu vernachlässigenden Wert von 1 gegenüber dem zweiten Glied im Nenner der Gleichung konstant und ungefähr gleich $C_{0\,H}$ bleibt. Das sind ja genau die von uns beobachteten Beziehungen (Diagramm 8).

Auch folgende bemerkenswerte Übereinstimmung beweist die Richtigkeit unserer Annahmen und Berechnungen.

Indem wir auf dem Diagramm 8 die Gerade V bis zu der Abszissenachse verlängern, können wir die Bichromatkonzentration ablesen, welcher (dieselbe Proportionalität vorausgesetzt) die Geschwindigkeit $V = 0$ entsprechen würde, es ist dies ungefähr $C_{0\,Cr_2O_7} = 0{\cdot}00027$ bis $0{\cdot}00031$.

Bei $V_1 = 0$ ist $C_{0\,H} = C_{0\,Cr_2O_7} \cdot \frac{4{\cdot}2}{2{\cdot}8}$, woraus, die obigen Werte eingesetzt, folgt:

$$C_{0\,H} = 0{\cdot}00040 \text{ bis } 0{\cdot}00049.$$

Wir hatten aber (Tabelle 6, Serie I) ganz unabhängig davon, aus direkten Messungen der Leitfähigkeitsabnahmen Werte von $C_{0\,H}$ erhalten, die zwischen 0·00040 und 0·00048 sich ändern.

Die zweite Serie derselben Versuchsreihe (Tabelle 6, Serie II) wurde von uns eben zur Berechnung der Werte von k_1 und k_3 benutzt (Tabelle 8).

Hier fällt nur die folgende scheinbare Unstimmigkeit auf. Wir haben gesehen (Tabelle 6), dass bei der Variation der Säure (konstante Bichromatkonzentration) die Geschwindigkeitswerte zuerst ein Ansteigen zeigen und dann regelmässig mit zunehmender Säurekonzentration fallen, während unsere Gleichung (35) wohl das Fallen der $V'_{0\cdot1}$-Werte mit zunehmenden Werten von $C_{0H'}$ aber keine Maximumbildung ausdrückt.

Es ist aber höchst wahrscheinlich, dass das von uns beobachtete sehr unbedeutende Maximum der Geschwindigkeit am Anfang der Versuchsserie II, d. h. bei kleinen Säurekonzentrationen durch die Säuredissoziation des hier massgebenden Zwischenproduktes M_1 bedingt wird, z. B.

$$H_2Cr_2O_9'' = H^{\cdot} + HCr_2O_9''',$$

wobei als katalytisch aktives, d. h. eben den Sauerstoff abspaltendes Zwischenprodukt das undissoziierte Komplexion $H_2Cr_2O_9''$ fungiert.

Bezeichnen wir nun die Gesamtkonzentration dieses Zwischenproduktes mit C_{M_0} und seinen undissoziierten Anteil mit $C_{M'}$ seine elektrolytische Dissoziationskonstante mit K', dann ist

$$C_M = \frac{C_{M_0}}{1 + \dfrac{K'}{C_{H^{\cdot}}}} \tag{37}$$

und

$$V_1 = \frac{K_1}{1 + \dfrac{K'}{C_{H^{\cdot}}}} \cdot C_{Cr_2O_7''} C_{H_2O_2}. \tag{38}$$

Es wird also der Wert $\dfrac{K_1}{1 + \dfrac{K'}{C_{H^{\cdot}}}}$ mit zunehmendem $C_{H^{\cdot}}$ und also auch die Geschwindigkeit V_1 etwas steigen, aber nur soweit bis der Wert $\dfrac{K'}{C_{H^{\cdot}}}$ gegenüber 1 klein geworden ist. Nach diesem Moment wird sich dieser Einfluss der Dissoziation von M_1 nicht mehr äussern und die Geschwindigkeit $V'_{0\cdot1}$ wird gemäss Gleichung

$$V'_{0\cdot1} = 4{\cdot}2\, C_{Cr_2O_7} - 2{\cdot}8\, C_{0H}$$

immer fallen, wie dies auch der Fall ist.

Dadurch kann übrigens auch der bei unserer Berechnung (Tabelle 8) erwiesene höhere Wert für $k_1 = 42$ (in sauren Lösungen) statt 32 aus Versuchen mit neutralem Bichromat zustande gekommen sein.

Noch eine bemerkenswerte Tatsache steht mit dieser begrenzten H-Ionempfindlichkeit der katalytischen Wirkung des Bichromats im

Einklang: Die Beobachtung von Spitalsky, dass bei allmählicher Ansäuerung der Bichromatlösung die Katalyse des Wasserstoffsuperoxyds zuerst mit etwas höherer Geschwindigkeitskonstante aber ebenso monomolekular verläuft und erst später bei stärkerer Ansäuerung ihre Reaktionsordnung in der oben geschilderten Weise ändert. Offenbar haben wir in unseren Versuchen, Tabelle 7, die wir für die Berechnung von k_1 benutzt haben, eben die diesem höchsten Wert von $k_1 = 42$ entsprechende Verhältnisse gehabt.

Der Kürze wegen wollen wir auf ausführliche Besprechung der dritten Serie unserer Versuche (Tabelle 6) verzichten, die ebenso gut in unser Schema und die Gleichung V' hineinpasst, aber zu dem schon Gesagten wenig neues beibringen kann.

So sehen wir also, dass alle die experimentell gefundenen ausserordentlich komplizierten Beziehungen der Chromsäurekatalyse in dem ersten Teil der Geschwindigkeitskurven, bis zum Geschwindigkeitsminimum, durch die gleichzeitige Wirkung der zwei Zwischenprodukte, das aktive M_1 ($k_1 = 32$ bis 42) und das beständigere M_3 ($k_3 = 5{\cdot}6$ $K_3 = 1{\cdot}10^{13}$), genügend erschöpfend wiedergegeben werden.

Wenn schon hier eventuell das dritte Zwischenprodukt M_2 in irgendwelcher Form koexistiert, kann es keine merkliche Rolle in der Kinetik spielen, solange das beständigere Produkt M_3 den meisten Teil Cr_2O_7''- und H'-Ionen festgebunden hält und es lautet die Geschwindigkeitsgleichung:

$$V' = \frac{42}{1 + \frac{K'}{C_H}} [C_{0Cr_2O_7} - 2\,C_{0H}]\, C_{H_2O_2} + 5{\cdot}6\, C_{M_3} \quad (39)$$

oder, wenn $1 + \frac{K'}{C_H} = 1$ und $C_{M_3} = C_{0H}$,

$$V' = 42\,[C_{0Cr_2O_7} - 2\,C_{0H}]\, C_{H_2O_2} - 5{\cdot}6\, C_{0H}\,. \quad (40)$$

Nun setzt in saueren Lösungen beim Übergang zu dem zweiten Teil der Geschwindigkeitskurven, d. h. bei kleinen immer weiter abnehmenden Werten von $C_{H_2O_2}$ die Dissoziation des beständigeren Zwischenproduktes M_3 ein, die Cr_2O_7''- und die H-Ionen werden wieder frei (die Leitfähigkeit steigt schnell bis zu ihrem ursprünglichen Wert, Diagramm 3 und 6, Tabelle 2), die Geschwindigkeit der Katalyse zeigt ihrerseits den stärksten Anstieg bis zum Maximum.

Es ist klar, dass diese Verhältnisse nicht mehr durch die Wirkung derselben zwei Zwischenprodukte beherrscht sein können und auch deren rein kinetische Rolle selbst in den Hintergrund tritt. Dagegen ruft das Freilassen der H-Ionen bei kleineren $C_{H_2O_2}$-Werten die Bildung

neuer höchst aktiver Zwischenprodukte hervor, deren Bildung nicht mehr durch das beständigere M_3 verhindert werden kann. Je kleiner die $C_{H_2O_2}$ wird, desto weiter zerfällt das Produkt M_3, desto mehr H- und Cr_2O_7-Ionen werden frei, desto grössere Konzentrationen bilden sich von dem neuen aktiven Zwischenprodukt M_2 trotz abnehmender H_2O_2-Konzentration bis die Katalysegeschwindigkeit ihr stark ausgeprägtes Maximum bei ganz kleinen Werten von $C_{H_2O_2} = 0{\cdot}015$ bis 0·040 erreicht, um dann rapid gegen Null abzufallen.

Welche Produkte das sind, lässt sich nur schwer bestimmen. Wir haben eine ganze Reihe von Annahmen ausprobiert und haben es so weit gebracht, dass wir mit Hilfe der angenommenen Zwischenprodukte und den entsprechend abgeleiteten Gesamtgleichungen den Gang der Geschwindigkeitskurven, die Bildung des Maximums und sogar seine Lage bei den oben angegebenen $C_{H_2O_2}$-Werten wohl rechnerisch in vollständigem Einklang mit der für den ersten Teil der Geschwindigkeitskurven oben angegebenen Gleichung darstellen konnten, nur gelang es uns nicht, die Geschwindigkeitskurven aufzubauen, welche in dem so verwickelten Maximumteile mit den experimentellen vollständig zusammenfielen.

Immerhin sind wir zu einer recht befriedigenden Darstellung der experimentellen Kurven gelangt. Das angenommene Zwischenprodukt M_2 bildet sich nach dem Schema

$$nH_2O_2 + m\,Cr_2O_7'' = n\,H_2O_2\,m\,Cr_2O_7'' = lH^{\cdot} + R^{(2m+l)'}$$

und unterliegt nach dem Vorbild unseres neutralen Zwischenproduktes M_1 ausser der dem Gleichgewichtszustand in bezug auf Substrat und Katalysator entsprechenden Umwandlung noch einer reversiblen elektrolytischen Abdissoziation von H-Ion.

Indem wir als katalytisch aktiv, d. h. als sauerstoffabspaltend auch hier die undissoziierten Moleküle annehmen, kommen wir schliesslich bei $l = 3$, $m = 1$ und $n = 2$ zu Kurven, welche sehr gute Übereinstimmung mit den experimentellen Kurven zeigen, nicht nur in bezug auf die Bildung des Geschwindigkeitsmaximums, sondern auf seine Lage bei 0·015 mol. H_2O_2, nur fallen die so berechneten Kurven nicht in allen Punkten mit den experimentellen zusammen, wie dies folgendes Beispiel zeigt.

Die Übereinstimmung ist also, wenn auch nicht vollständig, so doch recht befriedigend, und es muss dabei in Betracht gezogen werden, dass die verwendete Geschwindigkeitsgleichung nicht etwa willkürlich aufgebaut wurde, sondern mit genauer Berücksichtigung der beiden aus

$C_{H_2O_2}$	$V_{\text{beob.}}$	$V_{\text{berechnet}}$
0·04	$36 \cdot 10^{-4}$	$39 \cdot 10^{-4}$
0·03	38	39
0·025	52	42
0·020	63	53
0·015	64	67
0·010	50	62
0·005	21	27

$K_2 = 2{\cdot}5 \cdot 10^{-13}$ $\quad k_2 = 5{\cdot}10^5$

dem flachen Teil der experimentellen Kurven festgestellten Zwischenprodukte M_1 und M_3 mit ihren Konstanten $K_3 = 1 \cdot 10^{13}$, $k_3 = 5{\cdot}6$ und $k_1 = 42$, von denen wieder die Konstante K_3 auf Grund der Leitfähigkeitsmessungen (Tabelle 7) bestimmt worden war.

Wir können also sagen, dass, abgesehen von solchen einzelnen Punkten der Geschwindigkeitskurven, welche in der Gegend des scharfen Maximums liegen und deswegen ausserordentlich empfindlich gegen kleinste experimentelle Fehler sind und sich überhaupt nur sehr schwer durch eine noch so komplizierte mathematische Gleichung genau wiedergeben lassen, es uns doch gelang, den kinetischen Verlauf der Chromsäurekatalyse auf Grund der Verfolgung des Vorgangs durch Leitfähigkeitsmessungen mit Hilfe der Theorie der umkehrbar gebildeten Zwischenprodukte synthetisch aufzubauen.

Wie weit wir die Zusammensetzung unserer Zwischenprodukte $M_1 = Cr_2O_2 \cdot H_2O_2$, $M_2 = Cr_2O_7 \cdot 2\,H_2O_2$ und M_3 als endgültig feststehend betrachten können, lässt sich schwer noch Mal auf irgeneinem neuen Wege kontrollieren. Denn wenn wir auch die Zusammensetzung der Produkte M_1 und M_3 nicht etwa willkürlich angenommen haben, so mussten wir das Produkt M_2 ohne andere experimentellen Anhaltspunkte ausschliesslich aus Geschwindigkeitskurven durch Probieren herausfinden. Es ist deswegen nicht ausgeschlossen, dass der komplizierte Verlauf des letzten Teiles unserer Geschwindigkeitskurven, wenn er auch zweifellos durch den umkehrbaren Zerfall des beständigen Produktes M_3 und das Freiwerden der H-Ionen hervorgerufen und geregelt wird, auch noch durch andere aktiven Zwischenprodukte als M_2 bzw. durch anderen Mechanismus ihrer katalytischen Wirkung erklärt werden kann.

In diesem Sinne möchten wir hier noch eine kinetische Gesetzmässigkeit sehr kurz besprechen, die sich auf die rein experimentelle Beziehung zwischen Kinetik und zeitlicher Leitfähigkeitsänderung stützend, schliesslich zu einer summaren die anderen Zwischenprodukte genau

mitberücksichtigenden kinetischen Gleichung führt, welche unsere experimentellen Geschwindigkeitskurven gerade in ihrem letzten verwickeltsten Teil auffallend getreu wiederzugeben vermag.

Wir haben nämlich gesehen (Diagramm 7), dass sich ein besonders prägnanter Parallelismus zwischen der Kinetik der Chromsäurekatalyse, d. h. der zeitlichen Änderungen der Geschwindigkeitswerte und gleichzeitigen Änderungen der Leitfähigkeit ergibt, wenn wir auf der Ordinatenachse nicht die Werte von Leitfähigkeit selbst φ, sondern eben die Geschwindigkeit ihrer Änderung $\frac{d\varphi}{dt}$ als Funktion der noch verbleibenden H_2O_2-Konzentration auftragen.

Dieser fast an die einfache Proportionalität grenzende Parallelismus zwischen der summaren Reaktionsgeschwindigkeit V und $\frac{d\varphi}{dt}$ legt die Vermutung nahe, dass eben der Zerfallgeschwindigkeit des beständigeren Zwischenprodukts M_3 proportional eine solche schnelle Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds stattfindet, deren partielle Geschwindigkeit V_2 dann genau proportional dem Quotienten $\frac{d\varphi}{dt}$ ist, d. h. $V_2 = k_2 \frac{d\varphi}{dt}$, und die sich mit den partiellen Geschwindigkeiten V_1 und V_3, bzw. $V' = V_1 + V_3$ summierend, die von uns beobachtete Reaktionsgeschwindigkeit ergibt:

$$V = 42 . (C_{0\,Cr_2O_7} - 2\,C_{M_3})\,C_{H_2O_2} + 5{\cdot}6\,C_{M_3} + k_2 \frac{d\varphi}{dt},$$

wo wie früher [Gleichung (21)]

$$C_{M_3} = \frac{10^{13} \cdot C^2_{Cr_2O_7} \cdot C_k \cdot C^2_{H_2O_2}}{1 + 10^{13} \cdot C^2_{Cr_2O_7} \cdot C_k \cdot C^2_{H_2O_2}}\,C_{0\,H}.$$

In dem ersten flachen Teil der Geschwindigkeitskurve, wo $\frac{d\varphi}{dt} = 0$, haben wir die frühere experimentell sehr gut bestätigte Gleichung:

$$V' = 42\,(C_{0\,Cr_2O_7} - 2\,C_{M_3})\,C_{H_2O_2} + 5{\cdot}6\,C_{M_3}.$$

Wir haben nun die Beziehung selbst $V_2 = k_2 \frac{d\varphi}{dt}$ an mehreren unserer Versuche geprüft, indem wir von dem beobachteten Wert der Reaktionsgeschwindigkeit v die nach der Gleichung (40) für dieselbe H_2O_2-Konzentration berechneten Werte von V' jedesmal abzogen und den Rest V durch den derselben H_2O_2-Konzentration entsprechenden Wert von $\frac{d\varphi}{dt}$ dividierten.

In der Tabelle 9 ist nun ein Beispiel einer solchen Berechnung von $k_2 = \frac{V_2}{\frac{d\varphi}{dt}}$ aus drei unabhängigen Versuchen angeführt.

Tabelle 9. Proportionalität zwischen partieller Geschwindigkeit der H_2O_2-Zersetzung V_2 und Geschwindigkeit der zeitlichen Leitfähigkeitsänderung $\frac{d\varphi}{dt}$.

	Versuch I	Versuch II	Versuch III
$C_{0_{Cr_2O_7}}$	0·00530	0·00148	0·00134
C_{HNO_3}	0·00157	0·00314	0·00409
C_{0_H}	0·00042	0·00058	0·00063

$C_{H_2O_2}$	$k_2 = \frac{V_2}{\frac{d\varphi}{dt}}$	k_2	k_2
0·067	—	**200**	—
0·057	—	—	**130**
0·055	—	**124**	150
0·050	—	160	170
0·045	—	190	190
0·041	—	—	**190**
0·040	—	180	190
0·035	—	190	195
0·030	—	170	180
0·025	160	*170*	180
0·023	—	—	*180*
0·020	*180*	160	190
0·015	170	130	200
0·010	**13**	**110**	170
0·0065	—	**170**	—
Mittel =	160	160	180

Also Gesamtmittel $k_2 = 170$.

Die fettgedruckten Werte von k_2 sind die aus unmittelbar abgelesenen Werten $\frac{\varphi_2 - \varphi_1}{t_2 - t_1} = \frac{d\varphi}{dt}$ berechneten, die übrigen sind durch die Interpolation der Leitfähigkeitskurven, die schräggedruckten sind aus den dem Maximum am nächsten liegenden Werte von $\frac{d\varphi}{dt}$ berechnet.

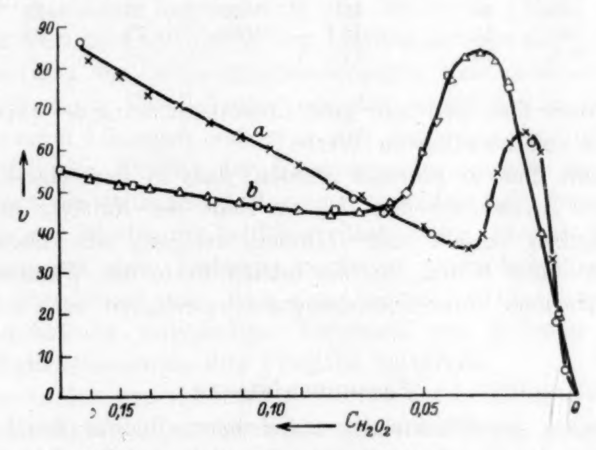
Rechnen wir nun den Mittelwert von $k_2 = \frac{V_2}{\frac{d\varphi}{dt}} = 170$ auf die Geschwindigkeit der H-Ionenzunahme um —

$$\frac{d\,C_H}{d\,t} = \frac{0{\cdot}66 \cdot 10^3}{350} \cdot \frac{d\,\varphi}{d\,t} \text{ (S. 134)},$$

so bekommen wir den Mittelwert für $k_2 = 90$ und die summare kinetische Gleichung lautet:

$$V = 42\,(C_{0\,Cr_2O_7} - 2\,C_{M_2})\,C_{H_2O_2} + 5{\cdot}6\,C_{M_2} + 90\,\frac{d\,C_H}{d\,t}$$

In den Tabellen 10 und 11 und auf dem Diagramm 13 sind die mit dieser Gleichung berechneten Werte der Reaktionsgeschwindigkeit für zwei unabhängige Versuche mit den experimentell gefundenen verglichen.



Diagr. 13. Kurve *a* entspricht Tabelle 11. Mit × sind die berechneten und mit ○ die experimentell gefundenen Werte der Reaktionsgeschwindigkeit bezeichnet. Kurve *b* entspricht Tabelle 12. Mit △ sind die berechneten und mit ▣ die experimentell gefundenen Werte der Reaktionsgeschwindigkeit bezeichnet.

Tabelle 10. **Vergleich von theoretisch berechneten und gefundenen Kurven der Chromsäurekatalyse** (Versuch II, Serie I, Tabelle 6). $C_{0\,Cr_2O_7} = 0{\cdot}00170$, $C_{HNO_3} = 0{\cdot}00157$, $C_{0\,H} = 0{\cdot}00042$.

$C_{H_2O_2}$	V gef.	V ber.	$C_{H_2O_2}$	V gef.	V ber.	$C_{H_2O_2}$	V gef.	V ber.
0·15	81 · 10⁻⁴	78	0·08	52	51	0·025	50	54
0·14	76	74	0·07	49	49	0·020	63	61
0·13	73	71	0·06	44	45	0·015	64	64
0·12	68	67	0·05	40	41	0·010	50	59
0·11	64	63	0·04	36	37	0·007	30	33
0·10	61	60	0·035	35	36	0·005	17	21
0·09	56	56	0·030	38	39	—	—	—

Tabelle 11 (Versuch 12, Serie II, Tabelle 6).
$C_{0\,Cr_2O_7} = 0.00143$, $C_{HNO_3} = 0.00314$, $C_{0H} = 0.00058$.

$C_{H_2O_2}$	V gef.	V ber.	$C_{H_2O_2}$	V gef.	V ber.
0·16	$53 \cdot 10^{-4}$	53	0·005	58	59
0·15	52	52	0·045	71	67
0·14	50	51	0·040	80	77
0·13	49	50	0·035	83	82
0·12	48	49	0·030	84	83
0·11	47	48	0·025	82	81
0·10	45	46	0·020	73	76
0·09	45	45	0·015	54	63
0·08	44	43	0·010	33	39
0·07	44	45	0·005	21	21
0·06	46	47	—	—	—

Man sieht hier eine sehr gute Übereinstimmung der experimentell gefundenen und berechneten Werte.

Es kann dies so gedeutet werden, dass in dem Masse, wie das beständigere Zwischenprodukt M_3 am Ende der Katalyse mit grosser Geschwindigkeit zerfällt und H-Ionen freilässt, sich höchst aktive Zwischenprodukte bilden, die die letzten Reste des Wasserstoffsuperoxyds proportional ihrer Entstehungsgeschwindigkeit sehr schnell zersetzen.

Zusammenfassung.

1. Die aus der Theorie der umkehrbaren Bildung und unumkehrbaren Zersetzung der katalytischen Zwischenprodukte folgenden zeitlichen Änderungen in dem Zustand des Katalysators und seiner Hilfsstoffe, z. B. H-Ionen im Laufe der Katalyse, bilden die Basis für die experimentelle Prüfung der Theorie der homogenen Katalyse.

2. Aus der Theorie folgt auch, dass die genannten Änderungen im Zustande des Katalysators bzw. seiner Hilfsstoffe nur bei solchen katalytischen Reaktionen experimentell merkliche Werte annehmen können, wo die Affinitätskonstanten der Zwischenprodukte gross sind, d. h. wo die katalytische Reaktion anomalen kinetischen Verlauf besitzt. Aus diesem Grunde wurde als Untersuchungsobjekt die Katalyse des Wasserstoffsuperoxyds durch Chromsäure ausgewählt.

3. Die Verfolgung der zeitlichen Änderungen in dem Zustand des Katalysators wurde durch Messung der Leitfähigkeit im Verlaufe der Katalyse mit Hilfe eines zu diesem Zwecke gebauten Apparat mit glatten in vertikaler Richtung sich bewegenden Elektroden ausgeführt neben gleichzeitiger kinetischen Verfolgung der Katalyse.

4. Bei der Katalyse des Wasserstoffsuperoxyds durch Chromsäure bzw. angesäuerte Bichromatlösungen, welche sich als idealer Katalysator verhalten, wird die Leitfähigkeit durch Zugabe von Wasserstoffsuperoxyd in der mit H_2O_2 vorher schon bearbeiteten Katalysatorlösung stark vermindert, zeigt dann im Laufe der Katalyse einen ganz bestimmten Gang und kehrt nach Ablauf der Katalyse zu ihrem ursprünglichen Wert zurück.

5. Diese Leitfähigkeitsänderungen hängen mit den Prozessen der Bildung und des Zerfalls der katalytischen Zwischenprodukte zusammen und sind, wie die Katalyse selbst, von ganz umkehrbarer Natur, so dass jeder gegebenen Konzentration des Substrates (H_2O_2) ein ganz bestimmter Wert der Leitfähigkeit bzw. Leitfähigkeitsabnahme entspricht.

6. Der Gang der Leitfähigkeitsänderungen weist dementsprechend auch vollständigen Parallelismus mit der komplizierten Kinetik in schwach sauren Lösungen auf, was sich besonders deutlich in dem Zusammenfall der Maxima der Katalysegeschwindigkeit und der Geschwindigkeit der zeitlichen Änderung der Leitfähigkeit äussert.

7. Aus den Werten der Leitfähigkeitsabnahme kann der Verbrauch von H-Ionen und seine Änderung genügend genau berechnet werden und diese Berechnung zeigt, dass dem flachen Teil der Geschwindigkeitskurven beinahe vollständiger Verbrauch von H-Ionen und dem Geschwindigkeitsmaximum ihre Freigabe entspricht.

8. Ausser den experimentellen Kurven der Leitfähigkeitsabnahme während der Katalyse wurden auch spezielle Kurven aufgenommen, welche den parallelen Gang der Werte einerseits der Reaktionsgeschwindigkeit, andererseits der Leitfähigkeitsabnahme entsprechend einer und derselben Konzentration des Substrates wiedergeben und zwar bei: 1. Variation der Bichromatkonzentration bei konstanter Säurekonzentration, 2. Variation der Säurekonzentration bei konstanter Bichromatkonzentration, 3. Variation sowohl der Bichromat- wie der Säurekonzentration bei konstantem Verhältnis beider.

9. Es hat sich bei Variation der Bichromatkonzentration bei konstanter Säurekonzentration ergeben, dass, während bei einer H_2O_2-Konzentration von 0·1 mol. die Reaktionsgeschwindigkeit direkt proportional der Bichromatkonzentration wächst, die Abnahme der Leitfähigkeit, d. h. die Abnahme der H-Konzentration sich beinahe gar nicht ändert, also keinen Parallelismus mit der Reaktionsgeschwindigkeit zeigt.

10. Bei Variation der Säurekonzentration und konstanter Bichromatkonzentration sinkt nach einem bestimmten Zuwachs die Reaktions-

geschwindigkeit mit Zunahme der Säurekonzentration, dagegen zeigt die Leitfähigkeitsabnahme einen ununterbrochenen Anstieg, also auch hier kein einfacher Parallelismus zwischen diesen beiden Grössen.

11. Nur bei der dritten Serie unserer Versuchsreihen, wo sowohl Bichromat- und Säurekonzentration in gleichem Verhältnis variiert wurden, hat sich ein Parallelismus im Gang derselben erwiesen.

12. Diese quantitativ festgestellte Unsymmetrie der Funktionen führt zu der plausiblen und wiederum quantitativ geprüften Annahme, dass sich in schwach sauren Lösungen gleichzeitig mehrere Zwischenprodukte bilden und zwar einerseits solche M_1 und M_2, welche bei ihrer umkehrbaren Bildung keine H-Ionen verbrauchen und relativ kleine Affinitätskonstanten dagegen grosse Zersetzungsgeschwindigkeit (Labilitätskonstanten) besitzen und andererseits ein M_3, welches umgekehrt H-Ionen mit grosser Affinitätskonstante verbraucht, aber kinetisch weniger aktiv ist, so dass die Gleichungen für Reaktionsgeschwindigkeit $v = k_1 C_{M_1} + k_2 C_{M_2} + k_3 C_{M_3}$ und für H-Ionabnahme $\Delta C_H = a_3 C_{M_3}$ nicht gemeinsame Glieder enthalten.

13. Auf Grund der festgestellten Beziehungen zwischen den Werten von H-Ionenabnahme während der Katalyse und Anfangskonzentrationen von Bichromat und Säure, wurde die wahrscheinlichste chemische Zusammensetzung des beständigeren Zwischenproduktes M_3 ermittelt und die Affinitätskonstante seiner Bildung nach Gleichung:

$$2\,Cr_2O_7'' + 2\,H_2O_2 + K' + H' = KH_5Cr_4O_{18}''$$

berechnet, welche für verschiedene unabhängige Versuche mit verschiedenen Anfangskonzentrationen von Bichromat und Säure sehr gut übereinstimmende Werte der Affinitätskonstante K — im Mittel $K = 1 \cdot 10^{13}$ — ergeben hat.

Die mit Hilfe dieser Affinitätskonstante theoretisch berechneten Leitfähigkeitskurven fallen praktisch vollständig mit den experimentell gefundenen zusammen.

14. Es wurde die komplizierte Kinetik der Chromsäurekatalyse unter Berücksichtigung der Affinitätskonstante des beständigeren Zwischenproduktes M_3 auf Grund des beobachteten Zuhammenhanges zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Leitfähigkeitsänderungen quantitativ mathematisch analysiert und gefunden:

15. Im flachen Teil der Geschwindigkeitskurven, wo das beständigere Zwischenprodukt M_3 bei grösseren Konzentrationen des Wasserstoffsuperoxyds praktisch undissoziiert ist, wird die Katalyse praktisch durch zwei Zwischenprodukte gleichzeitig bewirkt, und zwar durch

das beständigere M_3 mit kleiner Geschwindigkeitskonstante und durch dasselbe aktive Zwischenprodukt M_1, über welches die Katalyse in neutralem Bichromat verläuft. Die quantitative Prüfung eines solchen Ansatzes an mehreren unabhängigen Versuchen hat gut übereinstimmende Werte für die Labilitätskonstanten beider von diesen Zwischenprodukten ergeben und zwar für das beständigere $k_3 = 5{\cdot}6$ und für das aktive $k_1 = 42$.

16. Dieser letzte Wert zeigt wieder sehr nahe Übereinstimmung mit dem Werte für die Geschwindigkeitskonstante, welchen Spitalsky seinerzeit für die Katalyse des Wasserstoffsuperoxyds durch neutrale Bichromatlösungen gefunden hat — 32, besonders wenn die Dissoziation dieses aktiven Zwischenproduktes mit berücksichtigt wird.

17. Alle beobachteten Beziehungen betreffend Einfluss der H-Ionen auf die Reaktionsordnung, wie Übergang einer Reaktion erster Ordnung in eine solche mit konstanter Geschwindigkeit finden für sich eine eindeutige quantitative Erklärung und ebenso die Beziehungen, die bei konstanter H_2O_2-Konzentration und Variation der Bichromat- und Säurekonzentration beobachtet wurden (vgl. 8).

18. Gegen Ende der katalytischen Reaktion, wo bei kleinen H_2O_2-Konzentrationen das beständigere Zwischenprodukt M_3 allmählich umkehrbar zerfällt und die H-Ionen wieder frei lässt, bilden sich noch weitere sehr aktive Zwischenprodukte, deren schnelle umkehrbare Zersetzung zur Bildung des scharfen Reaktionsmaximums führt. Hier lassen sich die aufzustellenden kinetischen Gleichungen nicht mehr so genau durch die experimentellen Geschwindigkeitskurven quantitativ prüfen und zwar wegen starker und schneller Veränderlichkeit, sowohl der Geschwindigkeits- wie der Leitfähigkeitswerte und ihrer Empfindlichkeit zu den Versuchsfehlern.

Es konnte aber trotzdem unter Berücksichtigung der aus den Messungen im flachen Teil der Geschwindigkeitskurven abgeleiteten Zwischenprodukte M_3 und M_1 und ihrer Affinitäts- bzw. Labilitätskonstanten ein drittes Zwischenprodukt M_2 sehr wahrscheinlich gemacht werden, und es konnten mit ihm die Geschwindigkeitskurven berechnet werden und zum Teil in auffallend guter Übereinstimmung mit den Messungen.

Physikalisch-chemische Studien am Zinn. IX.

Die Umwandlungstemperatur graues Zinn ⇄ weisses Zinn.

Von

Ernst Cohen und K. Douwes Dekker.

(Eingegangen am 19. 4. 27.)

Einleitung.

Gelegentlich ihrer ersten Untersuchungen über die Enantiotropie des Zinns wurde von Ernst Cohen und van Eyk[1]) die Umwandlungstemperatur auf dilatometrischem Wege sowie durch Verwendung eines Umwandlungselements ermittelt. Da zu jener Zeit die zur Verfügung stehenden Mengen des grauen Zinns sehr gering waren, wurde ein Dilatometer benutzt, das nur 2 cm³ fasste. Man beschickte dasselbe mit einem Gemisch von grauem und weissem Zinn sowie einer Pinksalzlösung und fand, dass die Flüssigkeit bei 10° in 13 Stunden um 0·9 mm in der Kapillare stieg; bei 15° und 17° liess sich in 11 bzw. 23 Stunden eine Änderung nicht beobachten, während bei 20° in 24·5 Stunden ein Fallen der Flüssigkeit von 2 mm konstatiert wurde.

Aus diesen Beobachtungen wurde, im Zusammenhang mit der Tatsache, dass die E.K. eines Umwandlungselementes graues Zinn—Pinksalzlösung—weisses Zinn bei 20° die E.K. Null aufwies, der Schluss gezogen, dass die gesuchte Umwandlungstemperatur bei etwa + 20° liegt.

Später, als grössere Mengen des grauen Zinns zur Verfügung standen, wiederholte Cohen[2]) diese Versuche, deren Ergebnisse in nachstehender Tabelle zusammengefasst sind.

Aus diesen Versuchen wurde damals geschlossen, dass die Umwandlungstemperatur in der unmittelbaren Nähe von + 18° liegt.

Unsere eigenen Untersuchungen[3]) der letzten Jahre auf diesem Gebiete, sowie diejenigen von Bridgman[4]) und die von Lowry und

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **30**, 601 (1899).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **63**, 625 (1908).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **94**, 450, 465, 471 (1920); **109**, 81, 97, 100, 109 (1924); **113**, 145 (1924); **115**, 151 (1925); vgl. auch Ernst Cohen, Physico-chemical Metamorphosis and some Problems in Piezochemistry, New-York und London 1926.

[4]) Proc. Amer. Acad. of Arts an Sciences **51**, 581 (1916).

Tabelle 1.

Temp. in Grad	Zeit in Stunden	Höhe der Flüssigkeit in der Kapillare in Millimeter
Dilatometer I. 50 g graues + 50 g weisses Zinn[1])		
19·9	0	159
	120	147
18·0	0	125
	120	121
	240	114·2
	360	109·5
	600	100
Dilatometer II. 300 g graues Zinn[2])		
18·0	0	206·5
	456	201·0

Early[3]) haben nun aber ergeben, dass die Verzögerungen, welche selbst bei starkem Überschreiten der Umwandlungstemperatur auftreten können, häufig ganz enorm sind.

Da nun eine genauere Kenntnis der Umwandlungstemperatur des Zinns im Zusammenhang mit einer Untersuchung über die wahren spezifischen Wärmen der beiden Modifikationen erfordert wurde (vgl. die Studien, welche wir in dieser Lieferung auf S. 183 publizieren), hielten wir es für unsere Pflicht, eine Neubestimmung der Umwandlungstemperatur auszuführen. Aus den oben mitgeteilten Versuchsdaten durfte nämlich nach den heute vorliegenden Erfahrungen nur der Schluss gezogen werden, dass die betreffende Umwandlungstemperatur zwischen 10° und 18° liegt.

Neue Versuche.

1. Aus reinem Bankazinn (chemische Verunreinigungen 0·05 Prozent) stellten wir zunächst etwa 2·5 kg graues Zinn her, ein Präparat, das auch zu unseren kalorimetrischen Messungen verwendet wurde[4]). Ein Gemisch von 230 g dieses Materials und 40 g weissen Zinns gaben wir in ein Dilatometer (wir wollen es als III bezeichnen) unter Zusatz von Dekalin (Dekahydronaphtalin), einer Flüssigkeit, die sich zu solchen

[1]) Als Flüssigkeit kam eine 10 %ige alkoholische Pinksalzlösung zur Verwendung.
[2]) Als Flüssigkeit wurde eine 10 %ige Pinksalzlösung verwendet.
[3]) Journ. Chem. Soc. London **115**, 1387 (1919).
[4]) Vgl. S. 178 in dieser Lieferung.

Messungen besonders eignet, da dieselbe einen hohen Siedepunkt (192°) besitzt.

Die mit dem Dilatometer III erhaltenen Ergebnisse sind in der Tabelle 2 verzeichnet.

Tabelle 2. Dilatometer III.

Temp. in Grad	Zeit in Stunden	Höhe der Flüssigkeit in der Kapillare in Millimeter
18·05	0	390·6
	143	149·3
16·8	0	217·1
	46	195·8
15·3	0	167·8
	68	165·8
14·3	0	283·8
	700	277·9

Die Tabelle zeigt, dass die Umwandlung in diesem Dilatometer bei 18° ziemlich schnell vor sich geht; bei 14·3° ist die Geschwindigkeit eine so geringe, dass es einen Monat erforderte, um die Umwandlung mit Sicherheit nachweisen zu können.

2. Wir studierten nunmehr die Umwandlung bei einer Temperatur zwischen 11·7° und 12·5° und zwar folgenderweise: In einem Thermostaten, dessen Temperatur 14·50° war, ergab sich der Stand der Flüssigkeit in der Kapillare zu 277·0. Sodann brachten wir das Dilatometer in einen grösseren Behälter, der Tag und Nacht von Leitungswasser (Temp. 11·7° bis 12·5°) durchströmt wurde. Nach 480 Stunden setzten wir das Instrument wieder in den Thermostaten (14·50°) und fanden, dass die Flüssigkeit um 24 mm gestiegen war. Bei 0° war dieselbe in $3^2/_3$ Stunden um 85·4 mm gestiegen.

Aus obigem ergibt sich, dass die Umwandlungstemperatur zwischen 12° und 14·3° liegt.

3. Um die Grenzen noch etwas näher zueinander zu bringen, versuchten wir ein reaktionsfähigeres Zinnpräparat darzustellen, indem wir die Umwandlung graues Zinn ⇄ weisses Zinn mehrmals an demselben Objekt sich vollziehen liessen. Auch wurde das Metall häufig im Achatmörser zerrieben, sodann gesiebt. Nur das feinste Pulver kam zur Verwendung. So erhielten wir schliesslich ein Präparat, dass sich (bei der Temperatur des flüssigen Ammoniaks) innerhalb einer Stunde bereits sehr weitgehend umwandelte. Ein grösseres Dilatometer (IV) wurde hiermit beschickt (etwa 150 g graues und 150 g weisses

Zinn). Weder bei 13·7° noch bei 13° oder 12° liess sich in 14 × 24 Stunden irgend eine Volumänderung beobachten. Selbst bei 18° fand innerhalb 48 Stunden eine Änderung des Flüssigkeitsniveaus nicht statt; erst bei 25° trat dieselbe ein.

Obwohl wir erwartet hatten, dass dieses Zinnpräparat viel reaktionsfähiger sein würde als das des Dilatometers III, war dieses keineswegs der Fall.

Man ersieht aus diesem Beispiel wiederum[1]), wie ungenügend unsere Kenntnisse über die derartige Umwandlungen beherrschenden Faktoren sind und wie sehr neue Studien nach dieser Richtung not tun.

4. Als wir nach diesen Versuchen später einen Thermostaten zur Verfügung hatten, dessen Temperatur sich bis etwa 10° unterhalb der Temperatur der Umgebung konstant erhalten liess[2]), wurden die Versuche mit dem Dilatometer III fortgesetzt. Dabei fanden wir:

Bei 13·7° keine Änderung in 264 Stunden;
„ 13·0° „ „ „ 336 „ ;
„ 12·0° ein Steigen von 2 mm in 240 Stunden;
„ 10·8° „ „ „ 4 „ „ 336 „ ;
„ 9·0° „ „ „ 19 „ „ 120 „ .

Obwohl es nicht möglich war, die Umwandlungstemperatur zwischen engeren Grenzen einzuschliessen, bilden diese Messungen eine Bestätigung des in § 2 Mitgeteilten.

Das Gesamtresultat lässt sich somit dahin zusammenfassen, dass die dilatometrische Untersuchung ergab, dass die Umwandlungstemperatur des Vorganges graues Zinn $\rightleftarrows$ weisses Zinn zwischen 12° und 14·3° liegt, wahrscheinlich sehr nahe zu 13°.

Wir können hieraus den Schluss ziehen, dass sich in Holland, dessen mittlere Jahrestemperatur 10° ist, unsere Zinnwelt (in nicht oberhalb jener Temperatur geheizten Räumen) im metastabilen Zustande befindet. Für Europa und Nord-Amerika, deren mittlere Jahrestemperatur niedriger ist, gilt dies a fortiori.

5. Wir möchten schliesslich noch darauf hinweisen, dass es uns nicht gelungen ist, genaue quantitative Messungen auszuführen mit einem Umwandlungselement, das nach dem Schema graues Zinn—$SnCl_2$ in Formamid gelöst—weisses Zinn gebaut war. Wir fanden, in Übereinstimmung mit Brönsteds[3]) Erfahrungen, dass das Vorzeichen

---

[1]) Ernst Cohen und J. Kooy, Zeitschr. f. physik. Chemie **109**, 81 (1924); Early und Lowry, Journ. Chem. Soc., London **115**, 1387 (1919).

[2]) Dieser Apparat wird später beschrieben werden.

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **88**, 479 (1914).

des Temperaturkoeffizienten dieser Elemente dem von der Theorie vorhergesehenen entgegengesetzt war. Neue Versuche sind nötig, um dieses Verhalten aufzuklären.

Zusammenfassung.

Es wurde nachgewiesen, dass die Umwandlungstemperatur des Vorganges graues Zinn $\rightleftarrows$ weisses Zinn zwischen 12° und 14·3° liegt, wahrscheinlich in der unmittelbaren Nähe von 13°. In Europa und Nord-Amerika befindet sich demnach unsere Zinnwelt (in nicht oberhalb jener Temperatur geheizten Räumen) im metastabilen Zustand.

Auf die genauere Ermittlung der Umwandlungstemperatur hoffen wir demnächst zurückzukommen.

Utrecht, van 't Hoff Laboratorium.
März 1927.

Die Metastabilität der Elemente und Verbindungen als Folge von Enantiotropie oder Monotropie. X.

Die wahren spezifischen Wärmen des chemisch und physikalisch reinen weissen und grauen Zinns.

Von

Ernst Cohen und **K. Douwes Dekker.**

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 19. 4. 27.)

Einleitung.

In einer Reihe von Arbeiten[1]) mit Moesveld, Bruins, Helderman und Kooy unter obigem Titel veröffentlicht, wurde qualitativ sowie quantitativ nachgewiesen, dass die physikalisch-chemischen Konstanten fester Stoffe, welche man bisher ermittelt hat, sich häufig (wenn nicht immer) auf metastabile Gemische unbekannter Zusammensetzung der Modifikationen jener Stoffe beziehen, so dass diesen ganz zufälligen Werten eine Bedeutung nicht beigelegt werden kann. Wir lenkten in jenen Arbeiten die Aufmerksamkeit auf die Tatsache, dass es sich nicht nur um Fehler in den betreffenden Konstanten von fünf, neun . . . Prozent handelt, sondern dass auch solche von mehreren Hunderten Prozenten auftreten können. In unserer letzten Abhandlung[2]) über diesen Gegenstand erörterten wir die Bestimmung der spezifischen Wärmen des grauen und des weissen Zinns, sowie die der Umwandlungswärme dieser Modifikationen und stellten neue Versuche an chemisch und physikalisch reinem Material in Aussicht, da die bisher von Wigand[3]), Brönsted[4]) und Lange[5]) bekannt gegebenen Untersuchungen nicht die Garantie lieferten, dass dieselben an chemisch und physikalisch reinen Objekten ausgeführt waren. Die Untersuchungen, in vorliegender Abhandlung

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **94**, 450, 465, 471 (1920); **109**, 81, 97, 100, 109 (1924); **113**, 145 (1924); **115**, 151 (1925); vgl. auch Ernst Cohen, Physico-chemical Metamorphosis and some problems in Piezochemistry, New-York und London 1926, S. 50 ff.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **115**, 151 (1925).

[3]) Zeitschr. f. Elektrochemie **20**, 38 (1914).

[4]) Zeitschr. f. Elektrochemie **18**, 714 (1912); Zeitschr. f. physik. Chemie **88**, 479 (1914).

[5]) Zeitschr. f. physik. Chemie **110**, 343 (1924).

beschrieben, beabsichtigen die genaue Ermittlung der wahren spezifischen Wärmen des grauen und des weissen, chemisch und physikalisch reinen Zinns. Da die genaue Kenntnis der Umwandlungstemperatur der Umwandlung bei den zu beschreibenden Versuchen erfordert wird, haben wir dieselbe nochmals näher studiert. Dabei liess sich (vgl. die vorangehende Abhandlung) dieselbe zwischen den Temperaturgrenzen 12° und 14·3° einschliessen[1]).

Erstes Kapitel.

Das verwendete Material.

a) Chemische Reinheit.

1. Das von uns verwendete Material stammte von einem „Schiffchen" Banka-Zinn, demselben, welches Ernst Cohen in seinen Untersuchungen[2]) mehrmals erwähnt hat. Banka-Zinn ist ein chemisch sehr reines Material, dessen Zusammensetzung, wie die Tabelle 1 zeigt[3]), sehr konstant ist.

Tabelle 1.

	G. J. Mulder (1851)	v. d. Plaats (1885)	Baucke (1908)
Eisen . . .	0·019 %	0·015 %	0·018 %
Blei	0·012 %	0·017 %	0·014 %
Kupfer . .	0·006 %	0·005 %	0·010 %
Silicium . .	—	0·010 %	—
Zinn . . .	99·96 %	99·94 %	99·96 %

Die von Baucke stammende Analyse bezieht sich auf unser Material. Wir analysierten dasselbe nochmals nach der sehr genauen, von Mylius[4]) herrührenden Methode, wobei 100 g des Metalls zur Verwendung gelangten. Tabelle 2 enthält die Ergebnisse.

Tabelle 2.

Eisen	0·011 %
Blei	0·028 %
Kupfer . . .	0·005 %
SiO_2	0·004 %
Zinn	99·95 %

Antimon liess sich nicht nachweisen.

[1]) Versuche über eine engere Begrenzung dieses Intervalls werden demnächst in Angriff genommen.

[2]) U. a. Zeitschr. f. physik. Chemie **63**, 625 (1908).

[3]) Vgl. Ernst Cohen, Abeggs Handb. d. anorg. Chemie **3**, S. 531 ff., Leipzig 1909.

[4]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **74**, 407 (1912).

2. Das „Schiffchen“ war an seiner Oberfläche bedeckt mit grauem Zinn; dieses liess sich mittels eines Messers bequem entfernen. Beim Trocknen des Metalls über P_2O_5 trat ein Gewichtsverlust von 0·006 % ein. Zwecks näherer Kontrolle, ob dieser Verlust dem Gesamtwassergehalt des Metalles entsprach, erhitzten wir das graue Material im Porzellanschiffchen in einer längeren Glasröhre im Gasofen. Dabei wurde bis zu konstantem Gewicht Kohlendioxyd über das Metall geleitet. Das Gas war zunächst in Schwefelsäure getrocknet und durch Überleiten über Kupferrollen von etwa vorhandenem Sauerstoff befreit. Der Gewichtsverlust des Zinns ergab sich nach diesem Versuch zu 0·03 %. Der Gesamtwassergehalt war somit 0·036 %.

3. Den Gehalt des Zinns an Oxyd ermittelten wir durch Reduktion des letzteren im Wasserstoffstrom. Nach van der Plaats[1]) werden sowohl das Oxyd wie das Oxydul reduziert. Dass diese Reduktion tatsächlich quantitativ vor sich geht, haben wir durch spezielle Versuche nachgeprüft, indem wir reinstes SnO_2, welches über P_2O_5 im Vakuum getrocknet war, in einem Wasserstoffstrom reduzierten. Das Gas, welches aus Zink und Chlorwasserstoffsäure hergestellt war, leiteten wir durch Waschflaschen, welche eine Sublimatlösung, eine alkalische Kaliumpermanganatlösung, bzw. konzentrierte Schwefelsäure enthielten, sodann über erhitztes Kupfer und schliesslich durch zwei Flaschen mit konzentrierter Schwefelsäure. Das Versuchsergebnis war folgendes:

Gewicht des Porzellanschiffchens	16·5305 g
„ „ „ einschl. SnO_2 .	20·8880 „
Nach 5 stündigem Erhitzen im Wasserstoffstrom	19·9700 „
„ 8 „ „ „ „	19·9618 „
„ 10 „ „ „ „	19·9614 „

Gewicht des Zinns berechnet 3·4323 g
Gewicht des Zinns gefunden 3·4311 g, das ist 99·97 %.

4. Nachdem hiermit nachgewiesen war, dass SnO_2 sich tatsächlich von Wasserstoff quantitativ reduzieren lässt, ermittelten wir in genau derselben Weise den Oxydgehalt des grauen Zinns.

Der erste Versuch lieferte: 0·24 % SnO_2
„ zweite „ „ 0·19 % SnO_2.

b) Chemisch und physikalisch reines graues Zinn.

5. Die Untersuchungen von Ernst Cohen[2]) hatten ergeben, dass die Umwandlung des weissen Zinns in die graue Modifikation ungemein

[1]) Compt. rend. Paris, **100**, 52 (1885).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **35**, 588 (1900).

beschleunigt wird durch Zusatz einer alkoholischen Pinksalzlösung. Das so erhaltene graue Zinn enthält indes stets eine grössere Menge Oxyd. Die in den genannten Untersuchungen verwendeten Präparate zeigten ein Maximum der Umwandlungsgeschwindigkeit bei — 48°. Da die Verwendung des flüssigen Ammoniaks (— 33·5°) sich ganz besonders zur Herstellung grösserer Mengen grauen Zinns eignet, untersuchten wir zunächst, ob es gelingt in kürzeren Zeiträumen bei dieser Temperatur weisses Zinn in graues umzuwandeln unter Ausschluss irgendwelchen Zusatzes. Zur Orientierung führten wir folgende Versuche aus: Weisses Zinn (Feilicht), dessen Dichte $d\,18^\circ/4^\circ = 7{\cdot}265$ war, wurde über zwei Pyknometer verteilt.

Pyknometer 1 wurde während 144 Stunden auf 0° gehalten, Nr. 2 während derselben Zeit in einem Weinhold-Dewarschen Gefäss in flüssigem Ammoniak. Dabei befanden sich die beiden Pyknometer in zugeschmolzenen Glasröhren. Nach jener Zeit war die Dichte des Materials im Pyknometer 1 gleich 7·261, im zweiten Pyknometer gleich 5·920 geworden. Die Umwandlungsgeschwindigkeit ist somit bei — 33·5° viel grösser als bei 0°.

6. Dass dieselbe bei der Temperatur des flüssigen Ammoniaks auch grösser ist als bei — 72° beweist folgender Versuch: Ein Gemisch von grauem und weissem Zinn ($d\,18^\circ/4^\circ = 6{\cdot}485$) wurde in derselben Art und Weise wie in § 5 beschrieben ist, in flüssigem Ammoniak bzw. in einem Gemisch von festem Kohlendioxyd und Alkohol während $10^1/_2$ Stunden aufgehoben. Nach dieser Zeit war die Dichte des auf — 33·5° gekühlten Materials 6·070 geworden, die des auf — 72° gekühlten 6·235. Auf Grund der hier beschriebenen Ergebnisse haben wir die Umwandlung des weissen Zinns in die graue Modifikation bei der Temperatur des flüssigen Ammoniaks und zwar stets ohne irgendwelchen Zusatz zu dem Material ausgeführt.

7. Sowohl die älteren Versuche über die Dichten der beiden Zinnmodifikationen wie unsere neueren Bestimmungen hatten ergeben, dass die Dichte des weissen tetragonalen Zinns etwa 7·28 ist, die des grauen etwa 5·8. Auf Grund dieser grossen Differenz liegt es auf der Hand, die Dichte des Materials als Kriterium seiner physikalischen Reinheit zu wählen. Dazu war es indes nötig, zunächst die Dichte des weissen und des grauen physikalisch und chemisch reinen Zinns genau zu ermitteln.

8. Unsere pyknometrischen Versuche führten wir aus mit Pyknometern von etwa 30 cm³ Inhalt mit langem Schliff. Zwecks Vermeidung der Verdampfung der Füllflüssigkeit brachten wir die Pyknometer in

einem Wägeglas mit eingeschliffenem Deckel auf die Wage. Der Gewichtsverlust betrug weniger als 1 mg pro Stunde. Die verwendete Wage (Bunge) war mit einem Ablesespiegel versehen. Ihre Empfindlichkeit betrug 0·1 mg. Die benutzten Gewichte waren nach dem Kohlrauschschen Verfahren[1]) kontrolliert worden.

Als Füllflüssigkeit in den Pyknometern kam Toluol zur Verwendung, welches über P_2O_5 getrocknet und sodann destilliert worden war.

Das Thermometer des Thermostaten, in dem die Pyknometer auf der Versuchstemperatur gehalten wurden, war verglichen mit einem von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt, Berlin-Charlottenburg kontrollierten Instrument. Die Temperaturschwankungen des Thermostaten (Regulator mit Tetrachloraethan) waren nicht grösser als 0·02°.

Sämtliche Gewichte wurden auf das Vakuum reduziert, wobei sowohl die Temperatur als die Barometerhöhe in Rechnung gezogen wurden. Für die Dichte des Toluols fanden wir in je zwei Doppelbestimmungen: $d\,18°/4° = 0·86126$, $d\,13°/4° = 0·86575$.

9. Zur Ermittlung der Dichte des chemisch und physikalisch reinen Zinns verfuhren wir folgenderweise:

a) Graues Zinn, von unserem chemisch reinen Block (vgl. § 1) herrührend, wurde in ein Glasrohr eingeschmolzen. Dieses stellten wir in flüssiges Ammoniak und beliessen es darin während 48 Stunden. Nach dieser Zeit fanden wir: $d\,18°/4°$ = **5·764**. Das Präparat wurde wieder in das Glasrohr eingeschmolzen und während weiterer 120 Stunden auf — 33·5° gehalten. Wir fanden $d\,18°/4°$ = **5·764**.

b) Ein Teil unseres Zinnblocks, welcher noch nicht von der Zinnpest affiziert war, somit aus weissem Zinn bestand, wurde mittels einer neuen Feile gepulvert. Vorhandene Eisenteilchen entfernten wir mit einem Magneten. Das Pulver schmolzen wir sodann in ein Glasrohr ein und setzten es der Temperatur des flüssigen Ammoniaks aus.

Dann und wann ermittelten wir die Dichte des sich umwandelten Materials, wobei in den Doppelversuchen zwei Pyknometer zur Verwendung kamen. Tabelle 3 enthält die Versuchsergebnisse.

Die ersten und die letzten Bestimmungen wurden bei 13° ausgeführt, also in der unmittelbaren Nähe der Umwandlungstemperatur. Wie spezielle Versuche ergaben, lässt sich mittels der verwendeten Methode (Genauigkeit etwa zwei bis drei Einheiten der dritten Dezimale) eine Differenz in der Dichte bei 13° und 18° nicht nachweisen. Zu diesen Versuchen kamen etwa 50 bis 60 g des Materials zur Verwendung. Als Mittel finden wir: $d\,13°/4°$ = **5·764**.

[1]) Lehrb. d. prakt. Physik, S. 62, 11 Aufl., Leipzig 1910.

Tabelle 3.

	Dichte (Pyknometer U)	Dichte (Pyknometer Y)
Vor der Umwandlung	$d\,13^{\circ}/4^{\circ} = 7{\cdot}287$	$d\,13^{\circ}/4^{\circ} = 7{\cdot}285$
Nach 336 Stunden .	$d\,18^{\circ}/4^{\circ} = 5{\cdot}780$	$d\,18^{\circ}/4^{\circ} = 5{\cdot}782$
Nach 672 Stunden .	$d\,18^{\circ}/4^{\circ} = 5{\cdot}777$	$d\,18^{\circ}/4^{\circ} = 5{\cdot}777$
Nach 672 Stunden (ausgesiebter Teil)	$d\,18^{\circ}/4^{\circ} = 5{\cdot}771$	$d\,18^{\circ}/4^{\circ} = 5{\cdot}772$
Nach 1104 Stunden .	$d\,18^{\circ}/4^{\circ} = 5{\cdot}768$	$d\,18^{\circ}/4^{\circ} = 5{\cdot}766$
Nach 2304 Stunden .	$d\,18^{\circ}/4^{\circ} = 5{\cdot}765$	$d\,18^{\circ}/4^{\circ} = 5{\cdot}764$
Nach 3024 Stunden .	$d\,13^{\circ}/4^{\circ} = 5{\cdot}764$	$d\,13^{\circ}/4^{\circ} = 5{\cdot}765$

c) Wir brachten einen Teil des unter b beschriebenen weissen Zinns in zwei Pyknometer (V und 4) und füllten dieselben an mit Toluol. Sodann wurden die Pyknometer in Glasrohre eingeschmolzen und in flüssigem Ammoniak aufbewahrt. Auch in diesem Versuch ermittelten wir dann und wann die Dichte des sich umwandelnden Materials; es war nunmehr nicht nötig, die Pyknometer jedesmal aufs Neue mit Zinn zu füllen. Ausserdem aber vollzog sich die Umwandlung jetzt unter Toluol, so dass jegliche Oxydation vermieden wurde. Tabelle 4 enthält die Ergebnisse dieser Versuche.

Tabelle 4.

	Dichte (Pyknometer V)	Dichte (Pyknometer 4)
17 Tage nach Anfang des Versuchs	$d\,18^{\circ}/4^{\circ} = 5{\cdot}804$	$d\,18^{\circ}/4^{\circ} = 5{\cdot}798$
Nach $3^1/_2$ Monaten	$d\,18^{\circ}/4^{\circ} = 5{\cdot}765$	$d\,18^{\circ}/4^{\circ} = 5{\cdot}767$
Nach $4^1/_2$ Monaten	$d\,13^{\circ}/4^{\circ} = 5{\cdot}764$	$d\,13^{\circ}/4^{\circ} = 5{\cdot}766$

Als Mittel finden wir: $d\,13^{\circ}/4^{\circ} = \mathbf{5{\cdot}765}$.

Das Gesamtergebnis dieser drei Versuche ist somit, dass für das chemisch reine graue Zinn gilt: $d\,13^{\circ}/4^{\circ} = \mathbf{5{\cdot}765 \pm 0{\cdot}001}$.

Dass unser Material auch physikalisch rein ist, dürfen wir als höchst wahrscheinlich betrachten, da sowohl reines weisses Zinn, wie solches, das sich teilweise bereits in graues umgewandelt hatte, schliesslich denselben Endwert geben.

d) Eine nähere Kontrolle erschien uns indes notwendig[1]). Dieselbe lässt sich nun bringen auf einem Wege, welcher völlig unabhängig ist von dem bisher befolgten (pyknometrischen) und zwar durch Ausmessung

[1]) Vgl. Ernst Cohen, Physico-chemical Metamorphosis and some Problems in Piezochemistry, New-York und London 1926, S. 88 ff.

entsprechender Röntgenogramme. Dabei stört das Vorhandensein des weissen Zinns nicht, so dass, falls die Resultate, welche die Röntgenaufnahme liefert, zuverlässig sind, wir in diesem Verfahren eine sehr erwünschte Kontrolle auf die pyknometrische Bestimmung der physikalischen Reinheit unseres Präparates haben. Herr Dr. N. H. Kolkmeijer war so liebenswürdig mit Herrn Dr. J. A. van der Hoeve die Dichte unserer oben erwähnten Präparate auf röntgenographischem Wege zu ermitteln. Gefunden wurde der Wert 5·76(4), mit welchem der auf pyknometrischem Wege ermittelte gut übereinstimmt. Herr Dr. Kolkmeijer teilte uns aber gleichfalls mit, dass er die Zahl 5·76(4) noch nicht als definitiv betrachtet, da das von ihm befolgte Verfahren noch in einigen Punkten verbesserungsfähig ist.

10. Unser Gesamtergebnis ist, dass der Wert der Dichte des chemisch und physikalisch reinen grauen Zinns sich mit sehr grosser Wahrscheinlichkeit zu $d\,13^{\circ}/4^{\circ} = \mathbf{5{\cdot}765}$ ergibt.

c) Chemisch und physikalisch reines weisses Zinn.

11. Die Bestimmungen von Jaeger und Diesselhorst[1]) sowie diejenigen von Ernst Cohen und Olie[2]) ergaben für die Dichte des weissen, tetragonalen (zuvor geschmolzen gewesenen) Zinns, das ohne besondere Fürsorgen gekühlt war, den Wert $d\,18^{\circ}/4^{\circ} = 7{\cdot}285$. Wir haben diesen Wert gleichfalls gefunden für drei Präparate verschiedener Herkunft.

1. Zinn „Kahlbaum“. Wir feilten von diesem, in Stangen gelieferten, chemisch reinen[3]) Material eine gewisse Menge ab, entfernten eventuell vorhandene Eisenteilchen mittels eines Magneten und fanden für die Dichte des Feilichts $d\,13^{\circ}/4^{\circ} = 7.284$ bzw. 7·285.

2. Banka-Zinn. Ein beliebiges Stück Banka-Zinn aus dem Handel ergab nach völlig gleicher Behandlung: $d\,18^{\circ}/4^{\circ} = 7{\cdot}285$ bzw. 7·285.

3. Das von unserem Zinnblock herrührende weisse Zinn (vgl. Tabelle 3) lieferte die Werte $d\,13^{\circ}/4^{\circ} = 7{\cdot}287$ bzw. 7·285.

Aus diesen Bestimmungen ergibt sich, dass chemisch reines weisses Zinn, das ohne spezielle Kautelen aus dem geschmolzenen in den festen Zustand überführt wurde, eine Dichte besitzt $d\,13^{\circ}/4^{\circ} = \mathbf{7{\cdot}285 \pm 0{\cdot}001}$.

12. Es erhebt sich nunmehr die Frage, ob es nicht sicherer ist, physikalisch reines tetragonales Zinn herzustellen durch Erwärmen des physikalisch reinen grauen Zinns auf Temperaturen oberhalb der

---

[1]) Abh. d. physik. techn. Reichsanstalt **3**, 266 (1900).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **71**, 385 (1910).

[3]) Mylius, Zeitschr. f. anorg. Chemie **74**, 407 (1912).

Umwandlungstemperatur, da hierdurch das Auftreten der Modifikation, welche oberhalb 203° stabil ist[1]), und die sich beim Erstarren des Schmelzflusses als metastabiles Gebilde dem tetragonalen weissen Zinn zumischen könnte, vermieden wird.

13. Unsere diesbezüglichen Versuche haben nun ergeben, dass es nicht gelingt, physikalisch reines graues Zinn durch Erwärmen quantitativ in die physikalisch reine weisse Modifikation umzuwandeln. Die Versuche wurden folgenderweise ausgeführt: Eine gewisse Menge grauen Zinns verteilten wir über zwei Pyknometer. Wir fanden $d\,18^\circ/4^\circ = 5{\cdot}777$ bzw. 5·777. Die Pyknometer hielten wir über Nacht in einem Thermostaten auf 30°. Nach dieser Zeit fanden wir $d\,18^\circ/4^\circ = 7{\cdot}241$ bzw. 7·242.

Nach 36 Stunden	(30°)	$d\,18^\circ/4^\circ$	7·244	bzw.	7·246
„ 50 „	(30°)	$d\,18^\circ/4^\circ$	7·246	„	7·248
„ 72 „	(30°)	$d\,18^\circ/4^\circ$	7·246	„	7·247.

Da der Vorgang bei 30° so langsam stattfand, dass quantitative Umwandlung erst nach sehr langer Zeit zu erwarten war, versuchten wir die letzten Mengen grauen Zinns bei 100° in die weisse Form zu überführen. Zu diesem Zwecke setzten wir die Pyknometer in einen Trockenschrank. Wir entfernten die Glasstöpsel der Pyknometer und ersetzten sie durch längere Glasrohre, welche aus dem Trockenschrank herausragten. In dieser Weise wird dem zu schnellen Abdampfen des Toluols vorgebeugt. Auch kann kein Toluoldampf in den Trockenschrank geraten, der zu unliebsamen Explosionen Anlass geben könnte. Während des ganzen Versuchs blieb das Zinn mit Toluol bedeckt, so dass Oxydation des Metalls nicht eintreten konnte. So wurde gefunden:

Nach dem Erwärmen auf 100°

während 17 Stunden:	$d\,18^\circ/4^\circ = 7{\cdot}253$	bzw.	7·254
„ 24 „	$d\,18^\circ/4^\circ = 7{\cdot}265$	„	7·265
„ 41 „	$d\,18^\circ/4^\circ = 7{\cdot}265$	„	7·265.

Wir entfernten das Zinn aus den Pyknometern und kontrollierten deren Volum: Dasselbe war vor dem Versuch 31·0615 cm³, nach dem Versuch 31·0614 cm³ bzw. 26·1857 und 26·1854 cm³. Thermische Nachwirkung des Glases war somit nicht vorhanden. Wir wiederholten die Versuche an einem anderen Präparate des grauen Zinns, dessen Dichte wir zu $d\,13^\circ/4^\circ = 5{\cdot}764$ bzw. 5·766 ermittelt hatten (vgl. § 9 unter c).

So wurde gefunden nach dem Erwärmen auf 100°:

Nach 48 Stunden	7·266	bzw.	7·268
„ 60 „	7·266	„	7·268.

[1]) Smits und de Leeuw, Proc. Kon. Akad. v. Wet. Amsterdam **15**, 676 (1912).

Obwohl somit festgestellt wurde, dass Zinn, welches zuvor geschmolzen gewesen ist, sowohl in den in der Literatur vorhandenen Untersuchungen wie bei den hier ausgeführten eine Dichte $d\,18^\circ/4^\circ = 7{\cdot}285$ besitzt, ist es uns nicht gelungen, chemisch und physikalisch reines graues Zinn durch Erwärmen auf 100° quantitativ in Zinn, welches diese Dichte aufweist, zu überführen.

14. Stellt man sich auf den Standpunkt, dass 7·266 die Dichte des chemisch und physikalisch reinen weissen (tetragonalen) Zinns ist, so erhebt sich die Frage, ob das zuvor geschmolzen gewesene Zinn ($d\,13^\circ/4^\circ = 7{\cdot}285 \pm 0{\cdot}001$ vgl. § 11) diese höhere Dichte zeigt infolge von darin noch vorhandenem metastabilen, weissen, rhombischen Zinns. Hiergegen sprechen die Versuche von Smits und de Leeuw[1]), aus denen sich ergibt, dass die Dichte des rhombischen Zinns c. p. geringer ist als die des tetragonalen.

Gegen die Auffassung, dass unser weisses Zinn eine zu geringe Dichte (7·266) aufweist infolge der Gegenwart von SnO_2, spricht der Versuch, in dem die Umwandlung zu grauem Zinn und sodann die in weisses Zinn völlig unter Luftabschluss erfolgte. Dadurch, dass das in jenem Versuch benutzte Zinn keine zuvor teilweise umgewandelten Teilchen enthielt und es in der grauen Modifikation die richtige (durch röntgenographische Aufnahmen kontrollierte) Dichte aufwies, ist es auch ausgeschlossen, dass Lufteinschlüsse eine zu niedrige Dichte vortäuschten.

Soweit wir sehen, bleibt nur eine einzige Erklärung übrig und zwar die, dass bei der Rückbildung (bei 100°) des weissen Zinns aus dem grauen eine ungemein starke Verzögerung auftritt, so dass auch nach längerem Erwärmen stets ein gewisser Prozentsatz (hier 1·3%) der grauen Modifikation als solche zurückbleibt.

Nun haben aber die Untersuchungen der letzten Jahre ergeben, dass auch in anderen Fällen bei derartigen Umwandlungen solche enorme Verzögerungen auftreten. Wir erinnern hier nur an den Fall des Thallopikrats[2]), dessen Umwandlungstemperatur bei 44° liegt, das aber in trocknem Zustande weit oberhalb seines Umwandlungspunktes erwärmt werden kann, ohne dass die Umwandlung stattfände.

15. Auch auf röntgenographischem Wege versuchten wir die Dichte des weissen, tetragonalen Zinns zu ermitteln. Herr Dr. N. H. Kolkmeijer war so liebenswürdig ein Röntgenogramm anzufertigen. Es

---

1) Proc. Kon. Akad. v. Wet. Amsterdam **15**, 676 (1912); Degens, Zeitschr. f. anorg. Chemie **63**, 207 (1909).

2) Zeitschr. f. physik. Chemie **94**, 450 (1920).

gelang ihm indes nicht, mit Hilfe desselben die Dichte des weissen Zinns zu berechnen. Er berechnete dieselbe dann aus den Messungen von van Arkel[1]) und fand den Wert 7·31⁵. Hierbei wurde das von Miller[2]) gefundene Achsenverhältnis 1 : 1 : 0·3857 benutzt. Berechnet man die Dichte aus den Bestimmungen von Mark und Polany[3]), so findet man nach Kolkmeijer den Wert 7·29. Dabei wurde als Achsenverhältnis der Wert 1 : 1 : 0·38135 (den Messungen von Mark und Polany entstammend) verwendet. Dieser Wert 7·29 stimmt innerhalb der Versuchsfehler mit dem von uns auf pyknometrischem Wege ermittelten Wert der Dichte des zuvor geschmolzen gewesenen Zinns überein. Herr Dr. Kolkmeijer beabsichtigt eine Neubestimmung des Achsenverhältnisses, um in dieser Weise zu einem genaueren Wert der Dichte des weissen Zinns zu gelangen.

d) Das zu den kalorimetrischen Messungen verwendete Zinn.

16. Dieses Material wurde hergestellt durch Feilen eines Teiles unseres Schiffchens (vgl. § 1) und Entfernen des von der Feile herrührenden Eisens mittels eines Magneten. Die Umwandlung in graues Zinn fand statt in zugeschmolzenen Glasröhren, welche in einem Weinhold-Dewargefäss in flüssigem Ammoniak aufbewahrt wurden. Die Rohre, deren Durchmesser 5 bis 6 cm betrug, hatten eine Länge von 20 bis 25 cm. Wird das Zinn ohne weiteres in die Rohre gegeben, so zerspringen dieselben infolge der grossen Volumzunahme, welche die Umwandlung begleitet. Auch trat der Fall ein, dass das gebildete graue Zinn sich so festsetzt, dass es sich nicht aus dem Rohre entfernen liess. Zur Umgehung dieser Schwierigkeiten brachten wir in das Rohr vor der Umwandlung eine Hülse aus Kupfergaze, deren Durchmesser etwa 1 cm geringer war als der des Rohres. Mittels eines Kupferdrahtes wurde die Hülse in ihrer Form gehalten. Es bleibt in dieser Weise genug freier Raum vorhanden, wenn die Umwandlung stattfindet. Wir stellten nach diesem Verfahren etwa 2·5 kg graues Zinn her.

Nach fünfmonatlichem Verweilen des Materials bei — 33·5° war die Dichte auf $d\,13°/4° = 5{\cdot}788$ bzw. 5·791 gefallen.

Da noch gröbere Stücke vorhanden waren, entfernten wir dieselben durch sieben. Das Pulver hatte die Dichte $d\,13°/4° = 5{\cdot}780$ bzw. 5·781. Dieses Material verwendeten wir zu den Bestimmungen

[1]) Versl. Kon. Akad. v. Wet. Amsterdam **32**, 197 (1923).
[2]) Pogg. Ann. **58**, 660 (1843).
[3]) Zeitschr. f. Physik **18**, 75 (1923).

der spezifischen Wärme zwischen 13 und 18°. Es wird sich später zeigen, dass diese Bestimmungen nicht als definitiv betrachtet wurden.

17. Zu den definitiven Messungen am grauen Zinn verwendeten wir ein Präparat, dessen Dichte $d\,13°/4° = 5{\cdot}766$ bzw. 5·768 war. Es wurde aus dem Material $d\,13°/4° = 5{\cdot}780$ hergestellt durch Abkühlen auf — 33·5° während eines Monats. Dann und wann wurden die gröberen Teilchen zunächst durch sieben entfernt und nachdem sie im Achatmörser zerrieben waren, der Hauptmasse wieder zugesetzt. Eine Oxydbestimmung lieferte im Doppelversuch die Werte 0·15 bzw. 0·17 % SnO_2.

18. Das weisse Zinn, welches wir zu den kalorimetrischen Messungen verwendeten, wurde aus grauem ($d\,13°/4° = 5{\cdot}789$) hergestellt. Man bringt das Metall in einen Glaskolben mit rundem Boden, welcher mit einem zweifach durchbohrten Kork verschlossen ist. Zwei Rohre, durch welche reines Kohlendioxyd ein- bzw. abgeleitet wird, durchsetzen den Kork. Das Gas, welches zunächst eine lange, glühende Kupferrolle in einem Verbrennungsrohr passiert, wird in dieser Weise sauerstoffrei gemacht. Den Glaskolben erhitzten wir in einem Luftbade auf 110° bis 120°. Nach 6stündigem Erhitzen fanden wir $d\,18°/4° = 7{\cdot}253$, nach 12 Stunden 7·259, nach 20 Stunden 7·265. Auch jetzt (vgl. § 13) gelang es nicht, die Dichte durch längeres (27stündiges) Erhitzen zu erhöhen.

Der Oxydgehalt des so dargestellten weissen Zinns war entschieden etwas höher als der des grauen Zinns; ein Doppelversuch lieferte die Werte 0·33 bzw. 0·30 % SnO_2.

Berechnet man die Dichte eines weissen Zinns (7·285), welches diesen Prozentsatz an Oxyd enthält, so findet man, dass dieselbe praktisch nicht von 7·285 abweicht. Auch falls man die Verunreinigung als Oxydul betrachtet, ergibt sich dasselbe Resultat. Die Beimischung muss eine viel geringere Dichte als die jener Stoffe besitzen, um die Dichte des Gemisches auf den Wert 7·265 zu erniedrigen. Auch hierin liegt somit eine Andeutung vor, dass unser weisses Zinn auch nach dem Erhitzen noch eine gewisse Menge der grauen Modifikation enthält.

19. Für diese Verunreinigungen haben wir unsere Zahlenwerte der spezifischen Wärme nicht korrigiert, da deren Einfluss innerhalb der Versuchsfehler fällt. Ausserdem wird der Einfluss einer eventuell vorhandenen geringen Menge grauen Zinns denjenigen des Oxyds teilweise kompensieren. Infolgedessen wird die Fehlergrenze bei der Bestimmung der spezifischen Wärme des weissen Zinns, welche etwa 0·5 % nach beiden Seiten beträgt, nicht überschritten werden als Folge

der Verunreinigung des Materials. Wir können also sagen, dass unser weisses Zinn chemisch und physikalisch rein war. A fortiori war dies der Fall mit unserem grauen Zinn, das weniger Oxyd enthielt und dessen Dichte auf pyknometrischem Wege einen Wert ergab, der mit dem auf röntgenographischem Wege gefundenen übereinstimmte. Auch unser graues Zinn war also als chemisch und physikalisch rein zu betrachten.

Zweites Kapitel.

Die kalorimetrischen Bestimmungen[1]).

a) Das elektrische adiabatische Kalorimeter.

20. Wir verwendeten das von Ernst Cohen und Moesveld[2]) beschriebene elektrische, adiabatische Kalorimeter, das mit der zugehörigen Potentiometervorrichtung in Fig. 1 und 2 abgebildet ist. Es sollen hier nur die Änderungen erwähnt werden, welche angebracht wurden, um es den Anforderungen vorliegender Untersuchung anzupassen. Da es sich als nötig herausstellte, das Steinöl auf 8° zu halten, wurde das Leitungswasser, welches zur Kühlung desselben diente, stark vorgekühlt und die Berührungsoberfläche des Rohres[3]), durch welches das Leitungswasser strömte, möglichst vergrössert.

Die Vorkühlung des Leitungswassers wurde folgenderweise erzielt: Das Wasser strömte zunächst durch eine Kupferspirale, die auf dem Boden eines Zinkbehälters liegt, der von Holz umgeben ist. Der Behälter wird mit Eis gefüllt. Das so vorgekühlte Wasser leitete man in einen kupfernen Behälter von etwa 10 l Inhalt, der mit Filz isoliert war. Derselbe war mit Eis gefüllt und geschlossen. Das Wasser strömt am unteren Ende dieses Behälters durch eine kleine Öffnung in denselben und verlässt den Zylinder am oberen Ende. Von dort aus tritt das Wasser in eine dünnwandige Kupferschachtel, welche das Rohr W_2AW_1 in Fig. 1 ersetzt. Diese Schachtel passt in den halbkreisförmigen Kanal U (Fig. 1), durch welchen das Steinöl strömt. Die Kühlung in der Schachtel wurde noch dadurch wesentlich verstärkt, dass dieselbe eine bis an deren hinteren Wand reichende Zwischen-

[1]) Die bei den kolorimetrischen Bestimmungen verwendeten Naturkonstanten sind folgende: Spezifische Wärme des Wassers zwischen 8° und 13°: 1·0015
spezifische Wärme des Wassers zwischen 13° und 18°: 1·0000.
Gewicht von 1 cm³ Luft bei 15 und 760 mm Druck = 0·0012 g. Für die Reduktion der Wägungen auf das Vakuum wurde, falls nötig, der genauere Wert benutzt. E.K. des Weston-Normalelements bei 25° 1·0181 Volt. 1 Volt-Coulomb = 0·2389 Grammkalorien.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **95**, 305 (1920); **100**, 135, 151 (1922); **112**, 135 (1924).

[3]) W_2AW_1 in Fig. 1.

wand hatte, so dass das Wasser gezwungen wurde, dieselbe zu umströmen. In dieser Weise liess sich das Steinöl bequem bis auf 8° kühlen. Die Einrichtung des Heizkörpers N in Fig. 1 wurde früher[1]) ausführlich beschrieben.

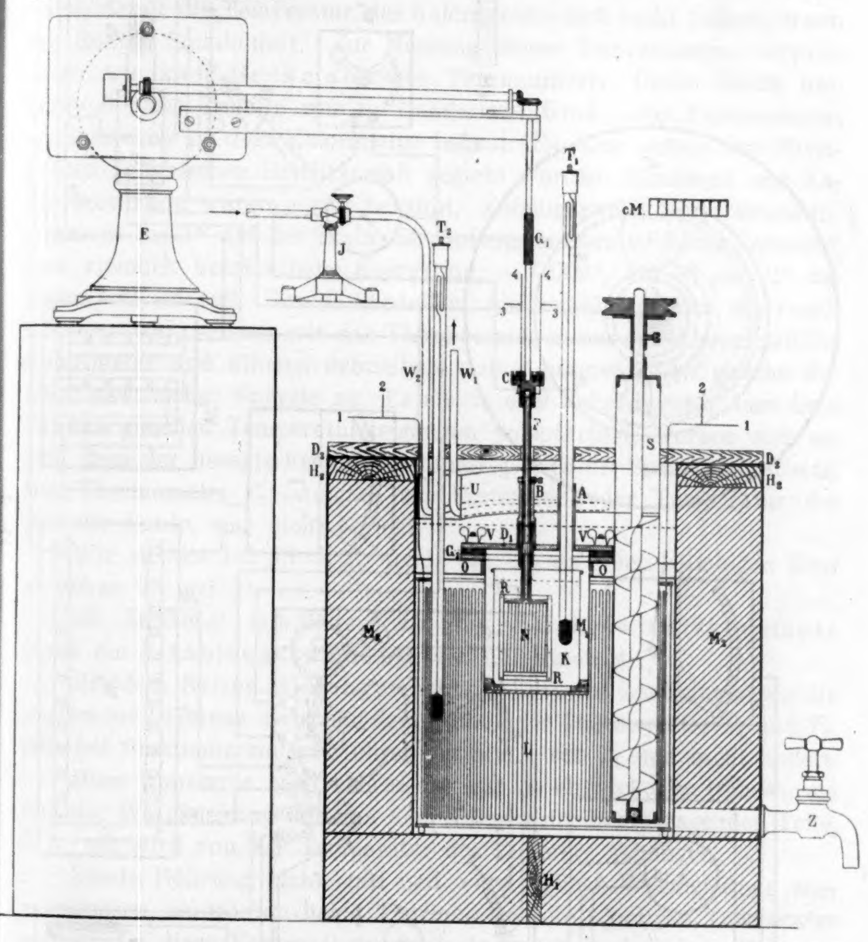


Fig. 1.

b) Das Arbeiten mit dem Kalorimeter.

21. Im Zusammenhang mit der Tatsache, dass die Umwandlungstemperatur bei etwa 13° liegt (vgl. unsere vorangehende Abhandlung), wurden die definitiven Bestimmungen der spezifischen Wärme des

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **100**, 151 (1922).

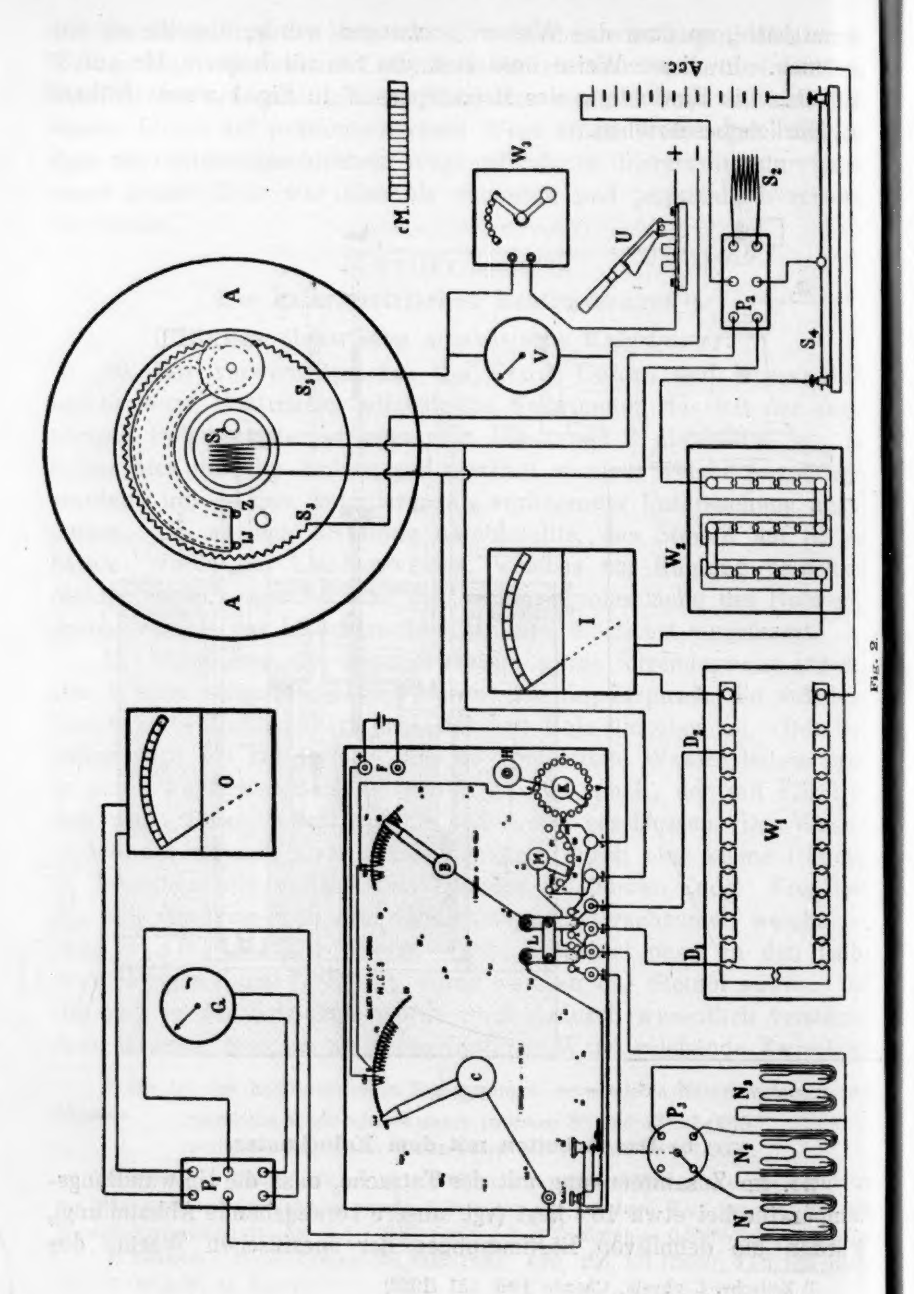

A
A
Acc
+
−
W3
cM
U
S2
P3
S4
V
S1
S3
S3
Z
W2
I
D2
D1
W1
O
G
P1
P2
N1
N2
N3
C
B
M
K
L

Fig. 2.

grauen Zinns zwischen 8° und 13° ausgeführt. Während des Versuchs ist dafür Sorge zu tragen, dass der Wärmeaustausch zwischen dem Kalorimeter und dessen Umgebung möglichst gering sei. Es ist deshalb erforderlich zu wissen, welche Temperatur das Steinöl haben muss, damit die Temperatur des Kalorimeters sich nicht ändere, wenn der Rührer funktioniert. Zur Messung dieser Temperaturen verwendeten wir zwei Beckmannsche Thermometer. Deren Skala umfasste 6°; die Teilung war in Hundertstel Grad. Das Thermometer, welches sich in dem Kalorimeter befand (T_1), war seitens der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt geeicht worden. Gradwert und Kaliberkorrektion waren genau bekannt. Zufälligerweise hatte dieses Instrument bei 1° auf der Skala (der Anfangstemperatur dieser Versuche) eine ziemlich beträchtliche Korrektion, — 0·009°, bei 0° und 2° dagegen war sie null. Um festzustellen, ob der Skalenfehler ein regelmässiger war, setzten wir das Thermometer in das mit Wasser gefüllte Kalorimeter und führten demselben kleine, untereinander gleiche Beträge elektrischer Energie zu. Es stellte sich dabei heraus, dass diese Beträge gleichen Temperatursteigungen entsprachen, woraus sich ergibt, dass der besagte Fehler gleichmässig über die Skala verteilt war. Das Thermometer T_2, welches zur Feststellung der Temperatur des Steinöls diente, war nicht geeicht.

Wir stellten bei 13° C T_1 auf 1° ein, T_2 auf einen beliebigen Wert zwischen 0° und 1°.

22. Zunächst ermittelten wir die Gleichgewichtskonstante sowie die Strahlungskonstante des Kalorimeters.

Mit dem Namen Gleichgewichtskonstante bezeichnen wir die abgelesene Differenz zwischen dem Stande der Thermometer T_1 und T_2, falls bei funktionierendem Rührer der Stand von T_1 sich nicht ändert.

Diese Konstante wird beherrscht von der entwickelten Rührwärme und der Wärmeleitung der aus dem Kalorimeter herausragenden Teile, d. h., sie wird von der Temperatur des Zimmers abhängen.

Fände Rührung nicht statt und wäre jegliche Wärmeleitung ausgeschlossen, so würden beide Thermometer die nämliche Temperatur zeigen. Da diese Voraussetzungen nicht erfüllt sind und die Zimmertemperatur stets höher war als die Temperatur des Kalorimeters, wird man die Temperatur des Steinöls stets unterhalb derjenigen des Kalorimeters halten müssen. Die Gleichgewichtskonstante wird somit bei gegebener Zimmertemperatur zu Anfang des Versuchs grösser sein als am Ende, und bei gegebener Kalorimetertemperatur bei höherer Zimmertemperatur höher als bei niedrigerer. Die Änderung der Gleich-

gewichtskonstante mit der Temperatur hängt ab von der Wärmekapazität des Ganzen; bei Füllung des Kalorimeters mit Dekalin (Dekahydronaphthalin), welches wir stets als Kalorimeterflüssigkeit verwendeten, war sie 0·0060°, bei Wasserfüllung 0·020° pro 5°.

Weder Cohen und Moesveld, noch Helderman[1]) erwähnen diesen Einfluss.

23. Man ermittelt die Gleichgewichtskonstante am bequemsten, indem man zunächst das Kalorimeter während einer Stunde auf konstanter Temperatur erhält, sodann das Steinöl 0·05° bis 0·1° über die zu erwartende Gleichgewichtstemperatur bringt und unter Handhabung dieser Temperaturdifferenz den Gang von T_1 bestimmt, indem man jede Minute beide Thermometer abliest. Der Gang war sehr regelmässig. Man wiederholt diese Bestimmung bei einer anderen Temperaturdifferenz, z. B. von 0·2°. Sodann bringt man die Temperatur des Steinöls 0·4° bis 0·5° unterhalb der Gleichgewichtstemperatur und studiert den Gang, nachdem man zuvor 1 Stunde gewartet hat. Man wählt die Differenz so gross (0·4° bis 0·5°), weil der Quecksilberfaden bei fallender Temperatur leicht hängen bleibt, selbst wenn man das Thermometer fortwährend klopft. Dadurch, dass jetzt eine schnellere Temperaturabnahme stattfindet, wird sich ein Fehler infolge des Hängenbleibens des Quecksilbers weniger stark geltend machen. Jede Messung erfordert etwa 30 Minuten. Zeichnet man die mittleren Differenzen zwischen den beiden Thermometerablesungen gegen die Änderung von T_1 in ein rechtwinkliges Koordinatensystem ein, so lässt sich durch drei oder vier der so gefundenen Punkte eine Grade legen. Deren Schnittpunkt mit der Temperaturachse liefert uns den Wert der Gleichgewichtskonstante. Zur näheren Kontrolle bringen wir die Differenz zwischen T_1 und T_2 auf den Wert der so gefundenen Gleichgewichtskonstante. Dann ergibt sich, dass die Temperatur des Kalorimeters sich in beliebig langer Zeit nicht ändert. Wir ermittelten den Wert der Gleichgewichtskonstanten bei den Punkten 1°, 3° und 6° unseres Kalorimeterthermometers. Da die entwickelte Rührwärme sich nur wenig mit der Temperatur der Flüssigkeit im Kalorimeter ändert, dürfen wir erwarten, dass eine Änderung von 5° in der Zimmertemperatur denselben Einfluss auf die Gleichgewichtskonstante ausüben wird, wie eine gleich grosse Änderung (mit entgegengesetztem Vorzeichen) der Temperatur der Flüssigkeit. Das wurde auch tatsächlich gefunden.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **95**, 305 (1920); **100**, 151 (1922); **112**, 135, 141 (1924).

24. Die **Strahlungskonstante** ist die Temperaturänderung des Kalorimeterinhalts pro Minute, falls die Temperatur der Umgebung (des Steinöls) 1° von der Gleichgewichtstemperatur abweicht.

Die Bestimmung dieser Grösse wird gleichzeitig mit der Gleichgewichtskonstante ausgeführt. Die Strahlungskonstante ist abhängig von der Wärmekapazität des Kalorimeters mit Inhalt und praktisch unabhängig von dessen Temperatur.

c) Gang eines Versuchs.

25. Wir wählen als Beispiel die Bestimmung des Wasserwertes unseres Kalorimeters zwischen 13° und 18°.

Zunächst wird das zuvor auf etwa 8° gekühlte Wasser in das silberne Kalorimeter eingewogen. Die verwendeten Gewichte waren zuvor kontrolliert worden. Man bringt das Kalorimeter an Ort und Stelle, taucht die Zuleitungsdrähte in das Quecksilber des Rührers, verbindet diesen mit dem Motor und setzt letzteren in Gang. Sehr wichtig ist es festzustellen, dass bei jedem Versuch die Rinnen in C gut gereinigt sind.

Man füllt L mit vorgekühltem Steinöl und bringt den Deckel D_1D_2, die Thermometer T_1 und T_2 an ihre Stelle. Die Schraube S wird in Gang gesetzt. Bevor man das Steinöl und den Inhalt des Kalorimeters auf die gewünschten Temperaturen bringt, bestimmt man den Widerstand des Heizdrahtes in dem Rührer. Man bringt zu diesem Zwecke in den Widerstandskasten W_1, welcher während des eigentlichen Versuchs kurzgeschlossen ist, etwa 200 Ohm. P_2 wird so geschaltet, dass der Strom durch den Rührer fliesst. Mittels der Stöpsel D_1 und D_2, welche mit den entsprechenden Stöpseln B des Potentiometers in Verbindung stehen, lässt sich die Potentialdifferenz zwischen D_1 und D_2 bequem feststellen[1]). Zwischen diesen liegt ein Widerstand, der ungefähr demjenigen des Heizdrahtes gleich ist. Die Potentialdifferenz zwischen den Enden dieses Drahtes ermitteln wir an den Punkten V des Potentiometers. Bei dieser Messung steht M auf 1. Der Widerstand des Heizdrahtes ergibt sich ohne weiteres aus dem bekannten Widerstand zwischen D_1 und D_2. Durch vorsichtiges Erwärmen reguliert man die Temperatur des Wassers im Kalorimeter derart, dass das Thermometer etwa auf 1·00° steht. Sodann bringt man die Temperatur des Steinöls auf den durch die Gleich-

[1]) In Fig. 2 ist die Verbindung mit dem Widerstandsatz W falsch gezeichnet: D_2 soll mit $B+$ und D_1 mit $B-$ verbunden sein.

gewichtskonstante bestimmten Wert. Dies lässt sich erreichen mittels des Regulierhahnes J. Man hält das Ganze nunmehr während etwa 1 Stunde in diesem Zustand. Der Satz W_1 ist nach der Bestimmung des Widerstandes des Heizdrahtes ausgeschaltet und durch Umlegen der Wippe P_2 leitet man den Strom durch S_2. In dieser Weise wird die Stromstärke konstant. Etwa 10 Minuten vor dem Anfang des eigentlichen Versuchs eicht man den Arbeitsakkumulator mittels der Westonnormalketten. Nachdem die Stromstärke tatsächlih konstant geworden und das Temperaturgleichgewicht im Kalorimeter eingetreten ist, kann das Erwärmen seinen Anfang nehmen. Zu diesem Zwecke schaltet man $^1/_2$ bis $^3/_4$ Minuten vor einer vollen Minute (gemessen auf einer gewöhnlichen Uhr), je nach dem Stand des Regulierwiderstandes W_3, den Strom des städtischen Elektrizitätswerkes (220 Volt, Gleichstrom) ein und schliesst den Hahn J. Genau auf der folgenden Minute legt man P_2 um, so dass der Strom den Rührer durchfliesst. Gleichzeitig setzt man die Stoppuhr in Gang. Nach $^1/_2$ Minute liest man T_2 ab und wiederholt dies jede Minute. T_1 wird jede Minute nach dem Anfang des Versuchs abgelesen. Es ergibt sich, dass die Temperatur des Wassers sehr regelmässig ansteigt, nachdem der elektrische Strom während einiger Minuten eingeschaltet war. Man setzt das Erwärmen 23 Minuten fort; die Stromstärke ist nämlich mittels des technischen Satzes W_2 und des Regulierwiderstandes S_4 (Fig. 2) so gewählt worden, dass in dieser Zeit T_1 etwa 5·1° steigt. Das ist pro Minute 0·220°, d. h., dass wenn T_2 abgelesen wird, T_1 seit der vorigen Ablesung um 0·110° gestiegen ist. Ist, wie in unserem Fall, die Gleichgewichtskonstante 0·980°, so soll der Stand von T_2 nicht 0·980° niedriger sein als der letzte von T_1, sondern 0·870°. Dieser Wert wird gegen Ende des Versuchs 0·850°.

Man notiert jede Ablesung von T_1 und T_2, sowie die Abweichung von T_2 gegen den Stand, welcher dem von T_1 entspricht. Auch notiert man die algebraische Summe dieser Abweichungen: Daraus ersieht man sofort, ob das Erwärmen des Steinöls beschleunigt oder verlangsamt werden muss. Am Ende des Versuchs soll diese Summe möglichst gleich null sein. Dies gelingt das eine Mal besser als das andere, meist aber beträgt die Gesamtabweichung nicht mehr als einige Hundertstel Grade. Während des Erwärmens wird die Potentialdifferenz an den Enden des Heizdrahtes in dem Rührer jede Minute von einer zweiten Person gemessen und notiert. Verläuft der Versuch regelmässig, so ändert sich die Potentialdifferenz während des ganzen Versuchs nur äusserst wenig.

Obgleich es nach einiger Übung dem Experimentator gelingt, sowohl die Temperaturbestimmungen wie die Potentiometermessungen auszuführen, wurden die hier zu beschreibenden Versuche stets von zwei Personen ausgeführt. Ebensoviel Sekunden als der städtische Strom vor Anfang des Versuchs geschlossen wurde, unterbricht man denselben vor Ende des Versuchs. Man öffnet den Regulierhahn J. So genau als möglich auf einer vollen Minute schaltet man den Erwärmungsstrom aus durch Umlegen der Wippe P_2. Man stoppt auf diesem Moment die Uhr. Den Widerstand W_1 schaltet man ein zur Bestimmung des Widerstandes des Heizdrahtes. Die Thermometer liest man während weiterer 20 bis 30 Minuten ab und sorgt dafür, dass das Steinöl auf der Gleichgewichtstemperatur bleibt. Nach wenigen Minuten wird T_1 meist konstant bleiben.

Zum Schluss eicht man den Akkumulator wieder mittels der Westonelemente und ermittelt wiederum den Widerstand des Heizdrahtes.

d) Berechnung des Wasserwertes aus den Messungen.

26. Als Beispiel wählen wir unsere ersten Bestimmungen des Wasserwertes des Kalorimeters zwischen 8° und 13° (vgl. § 40). Gewicht des Wassers 971.14 + 56·40 — 206·79 = 820·75 g. Nach Reduktion auf das Vakuum 821·62 g. Hierzu ist folgendes zu bemerken: Das Wasser wurde in einem „Erlenmeyer" gewogen, den man auf 0° im Eisschrank kühlte. Sodann goss man das Wasser mittels eines Rührstabs (Gewicht 56·40 g) in das silberne Kalorimeter und wog den „Erlenmeyer" samt Rührstab zurück. Als mittlere spezifische Wärme des Wassers zwischen 8° und 13° setzen wir 1·0015, das Mittel der Bestimmungen von Bousfield, Bartoli und Stracciati, Rowland, Janke und Jaeger und v. Steinwehr[1]). Die Wärmekapazität des verwendeten Wassers ist dann 822·85. Bei der Messung des Widerstandes des Heizdrahtes lag zwischen D_1 und D_2 in dem Widerstandsatz W_1 ein Widerstand von 15 Ohm. Das Potentiometer stand auf 110·64. Bei der Potentialmessung an den Enden des Heizdrahtes war der betreffende Stand 109·53.

Der Widerstand des Drahtes betrug somit $\frac{10953}{11064} \cdot 15 = 14{\cdot}849$ Ohm.

Bei der Eichung des Arbeitsakkumulators war der Stand des Potentiometers vor dem Versuch 97·03, nach demselben 97·05, im Mittel 97·04.

---

[1]) Landolt—Börnstein—Roth—Scheel, Physikalisch-chemische Tabellen. 5. Aufl., S. 1256. Berlin 1923.

Die Ablesungen am Potentiometer bei den Bestimmungen während des Versuchs fielen regelmässig von 140·23 auf 140·20. Mittel 140·21.

Der Strom wurde 2 Uhr 29 Minuten eingeschaltet, ausgeschaltet etwa um 2 Uhr 50 Minuten, genaue Zeit, auf der Stoppuhr abgelesen 20 Minuten 58·6 Sekunden (= 1258·6 Sekunden).

Für den Wert des Volt-Coulombs in Grammkalorien setzen wir 0·2389.

Die Potentialdifferenz während des Versuchs war also nach obigen Daten: $\frac{14021}{9704} \cdot 1{\cdot}0181 \cdot 9{\cdot}9972 = 14{\cdot}7062$ Volt[1]).

Die dem Kalorimeter zugeführte Wärme ist demnach:

$$Q = \frac{14{\cdot}7062^2}{14{\cdot}849} \cdot 1258{\cdot}6 \cdot 0{\cdot}2389 = 4379{\cdot}40 \text{ Grammkalorien.}$$

Tabelle 5, welche die Temperaturmessungen während des Versuchs enthält, liefert uns die nötigen Daten zur Berechnung der Temperaturerhöhung des Kalorimeters. In dieser Tabelle enthält: Kolumne 1 die Zeit, zu der T_1 abgelesen wurde. Kolumne 3 die dazugehörigen Temperaturen. In Kolumne 2 findet man den Stand von T_2 zu Zeiten, die $^1/_2$ Minute kürzer sind als die zu T_1 gehörigen in derselben horizontalen Reihe.

Zwecks Feststellung der Temperatur des Steinöls auf der vollen Minute nehmen wir die halbe Summe der vorangehenden Ablesungen von $T_2 (T_{2a})$ und der folgenden (T_{2b}), also den Wert $\frac{1}{2}(T_{2a} + T_{2b})$. In der vierten Kolumne sind die Werte von $T_1 - \frac{1}{2}(T_{2a} + T_{2b})$ verzeichnet.

In der fünften Spalte findet man die Gleichgewichtskonstante (K); zu Anfang des Versuchs war dieselbe 0·135°, am Ende 0·115°. Zwischen diesen Werten wurde gleichmässig interpoliert. In der letzten Spalte ist die Differenz $D - K$ verzeichnet; sie gibt uns somit die Abweichung, welche T_2 von der Gleichgewichtstemperatur aufweist. Die Tabelle enthält auch die algebraische Summe dieser $(D - K)$-Werte. Es ergibt sich, dass die Temperatur des Steinöls 0·006° zu niedrig gewesen ist. Wir müssen somit die Strahlungskorrektur zu der beobachteten Endtemperatur des Kalorimeters addieren. In dem hier erörterten Versuch ist die Korrektur $0{\cdot}006 \times 0{\cdot}0056°$, das ist ein zu vernachlässigender Betrag. Die Temperatur war von 1·001° (korrigiert 0·992°) auf

[1]) Vgl. betreffs des Faktors 9·9972 Ernst Cohen und A. L. Th. Moesveld, Zeitschr. f. physik. Chemie **93**, 385 (1919). Speziell § 105. Früher war der Wert 9·9975 gefunden worden.

Tabelle 5.

Zeit	T_2	T_1	$T_1 - \frac{1}{2}(T_{2a} + T_{2b}) = D$	K	$D-K$ in Tausendstel Grad
2 Uhr 28 Min.	0·844	1·001	0·155	0·135	20
2 „ 29 „	0·848	1·001	0·111	0·135	— 24
2 „ 30 „	0·933	1·180	0·133	0·135	— 2
2 „ 31 „	1·141	1·420	0·162	0·134	28
2 „ 32 „	1·374	1·660	0·162	0·133	29
2 „ 33 „	1·622	1·905	0·158	0·132	26
2 „ 34 „	1·873	2·143	0·131	0·131	0
2 „ 35 „	2.152	2·387	0·090	0·130	— 40
2 „ 36 „	2·442	2·628	0·059	0·129	— 70
2 „ 37 „	2·697	2·880	0·069	0·128	— 59
2 „ 38 „	2·925	3·116	0·090	0·127	— 37
2 „ 39 „	3·128	3·358	0·147	0·126	21
2 „ 40 „	3·294	3·602	0·220	0·125	95
2 „ 41 „	3·470	3·843	0·243	0·124	119
2 „ 42 „	3·730	4·087	0·215	0·123	88
2 „ 43 „	4·015	4·327	0·169	0·122	47
2 „ 44 „	4·301	4·570	0·138	0·121	17
2 „ 45 „	4·562	4·811	0·119	0·120	— 1
2 „ 46 „	4·823	5·052	0·090	0·120	— 30
2 „ 47 „	5·102	5·298	0·062	0·119	— 57
2 „ 48 „	5·370	5·539	0·034	0·118	— 84
2 „ 49 „	5·640	5·780	0·033	0·116	— 83
2 „ 50 „	5·854	6·024	0·118	0·115	3
2 „ 51 „	5·958	6·079	0·112	0·115	— 3
2 „ 52 „	5·976	6·079	0·106	0·115	— 9
2 „ 53 „	5·971	6·080	0·109	0·115	— 6
2 „ 54 „	5·970	6·079	0·112	0·115	— 3
2 „ 55 „	5·965	6·079	0·116	0·115	1
2 „ 56 „	5·960	6·079	0·122	0·115	7
2 „ 57 „	5·955	6·079	0·124	0·115	9
2 „ 58 „	5·955	6·079	0·120	0·115	5
2 „ 59 „	5·963	6·079	0·113	0·115	— 2
3 „ 00 „	5·970	6·079	0·103	0·115	— 12
3 „ 01 „	5·982	6·079	0·097	0·115	— 18
3 „ 02 „	5·982	6·079	0·103	0·115	— 12
3 „ 03 „	5·960	6·079	0·124	0·115	9
3 „ 04 „	5·950	6·079	0·130	0·115	15
3 „ 05 „	5·948	6·079	0·127	0·115	12
3 „ 06 „	5·955	6·079	0·122	0·115	7
3 „ 07 „	5·959	6·079			
					558
					— 552
					6

6·079° gestiegen, das ist also 5·087°. Da der Gradwert von T_1 1·003 beträgt, ist die korrigierte Temperaturerhöhung 5·102°.

Pro Grad wurden also zugeführt $\frac{4379.40}{5.102} = 858.35$ Grammkalorien.

Der Wasserwert ist somit: 858·35 — 822·85 = 35·50.

e) Bestimmung des Wasserwertes des ursprünglichen Kalorimeters zwischen 13° und 18°.

27. Bei diesen Versuchen hielten wir die Zimmertemperatur möglichst konstant (18°); infolgedessen haben wir nur zwei Gleichgewichtskonstanten in Betracht zu ziehen. Dieselben waren bei 1° (auf T_1): 0·980°, bei 6°: 0·960°. Die Strahlungskonstante (für welche Cohen und Moesveld bei demselben Kalorimeter c. p. 0·0058° fanden) ergab sich zu 0·0060°. Die Gleichgewichtskonstante ist selbstverständlich abhängig von dem zufälligen Stande der Thermometer. Zwischen 13° und 18° war der Gradwert für T_1 gleich 1·005. Für die spez. Wärme des Wassers nehmen wir hier den Wert 1·000. Die Ergebnisse der ersten Versuche liessen viel zu wünschen. Es ergab sich, dass die Rinnen in C (Fig. 1) vor jedem Versuch gereinigt werden mussten und dass das Kalorimeter stets bis zur nämlichen Höhe zu füllen war. Auch stellte sich heraus, dass man nach dem Ineinandersetzen des Kalorimeters etwa 1 Stunde warten musste, bis der Versuch angefangen werden konnte. Der Nachgang soll während einer halben Stunde studiert werden. Die Messungen, aus denen der Wasserwert berechnet wurde, sind in Tabelle 6 zusammengestellt.

Tabelle 6.

Temperaturerhöhung unkorr.	Strahlungskorrektur	Potentialdifferenz	Widerstand des Heizdrahtes	Zeit in Sekunden	Q	$\frac{Q}{\text{Grad}}$	Gewicht des Wassers auf Vakuum reduziert	Wasserwert gefunden
5·103	+ 0·004	14·418	14·8418	1313·4	4395·00	856·30	820·60	35·70
5·118	− 0·001	14·411	14·8416	1317·2	4403·30	856·25	820·57	35·68
5·116	+ 0·000	14·407	14·8416	1317·8	4402·80	856·30	820·47	35·83
5·102	+ 0·001	14·393	14·8412	1317·8	4394·30	856·84	821·03	35·81

Als Mittel nehmen wir für den Wasserwert **35·75**.

f) Bestimmung der spezifischen Wärme des Dekalins zwischen 13° und 18°.

28. Die zu den Bestimmungen der spezifischen Wärmen des Zinns zu verwendende Kalorimeterflüssigkeit hatte folgenden Anforderungen zu genügen:

a) Sie muss dem Metall gegenüber chemisch inaktiv sein.

b) Der Dampfdruck soll gering sein.

c) Dasselbe soll gelten für ihre spezifische Wärme.

Wir wählten Dekalin (Dekahydronaphthalin). Ein von Kahlbaum stammendes Präparat destillierten wir und benutzten den zwischen 192·5° und 193·5° übergehenden Teil.

29. Herz und Schuftan[1]) haben mehrere Konstanten dieser Substanz ermittelt. Sie fanden, dass es schwer hält, die letzten Spuren Wasser daraus zu entfernen, sowie, dass es schnell wieder aufgenommen wird. Wir haben deshalb nicht versucht, unser Präparat völlig zu trocknen, da dies für uns keine Bedeutung hatte. Wir fanden d 18°/4° = 0·8884 bzw. 0·8885 für das destillierte Produkt. Die spezifische Wärme ist gering, etwa 0·38. Das Material lässt sich für das Kalorimeter sehr gut verwenden. Erst nach längerer Zeit färbt es sich ein wenig, während dann die spezifische Wärme pro zwei Monaten um 0·1 % abnimmt.

30. Bei den Bestimmungen der Wärmekapazität des Kalorimeters mit Dekalinfüllung kamen etwa 730 g zur Verwendung. Bei der Füllung mit Wasser etwa 820 g. Auch diese Versuche wurden möglichst bei einer Zimmertemperatur in der Nähe von 18° ausgeführt. Die Gleichgewichtskonstante betrug bei 1° auf unserem Thermometer 0·960°, bei 6° war sie 0·905°. Die Strahlungskonstante ergab sich zu 0·011°. Die Versuche verliefen glatt. Ihre Ergebnisse sind in Tabelle 7 zusammengestellt.

Tabelle 7.

Temperaturerhöhung unkorr.	Strahlungskorrektur	Potentialdifferenz	Widerstand des Heizdrahtes	Zeit in Sekunden	Q	$\frac{Q}{\text{Grad}}$	Gewicht des Dekalins auf Vakuum reduziert	Spez. Wärme des Dekalins
5·059	+ 0·0040	8·7458	14·8416	1318·0	1622·70	318·91	731·29	0·38720
5·064	+ 0·0005	8·7562	14·8426	1318·0	1626·60	319·58	732·48	0·38749
5·066	+ 0·0017	8·7532	14·8415	1317·6	1625·00	319·01	731·75	0·38719
5·251	+ 0·0013	8·7618	14·8412	1364·0	1685·54	319·30	731·56	0·38761

In der siebenten Spalte findet man die Anzahl zugeführter Kalorien pro Grad. Zieht man hiervon den Wasserwert 35·75 ab und dividiert durch das Gewicht des verwendeten Dekalins (auf Vakuum reduziert), so ergibt sich die spezifische Wärme des letzteren.

Als Mittel finden wir für die spezifische Wärme des Dekalins zwischen 13° und 18° den Wert **0·38738**.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **101**, 269 (1922).

g) Die Änderung des Kalorimeters.

31. Wie bereits oben (§ 20) bemerkt wurde, liess sich das Kalorimeter nicht ohne weiteres zu den Bestimmungen der spezifischen Wärmen des Zinns verwenden. Wir wollen hier nur die Änderungen erörtern, die angebracht wurden. Während in dem von Cohen und Moesveld konstruierten Kalorimeter der Heizdraht sich in dem Rührer befindet und in dieser Weise gegen die denselben umspülende Flüssigkeit isoliert ist, wurde hier ein blanker Draht verwendet, welcher von dem Rührer getrennt ist. Der Draht hängt ohne weiteres in der (nicht elektrisch leitenden) Flüssigkeit. Derselbe liegt auf einem Gitter V (Fig. 3), welches mittels zweier Schrauben an dem Zinkdeckel A befestigt ist. Letzterer schliesst, wie in dem ursprünglichen Apparat M ab. Um Wärmeleitung zu vermeiden, sind zwischen V und dem Deckel A zwei Elfenbeinplättchen eingeschaltet. Da die Öffnungen in A, welche von den genannten Schrauben durchgesetzt werden, Steinöl durchliessen, wurden auf A die Tuben E_1 und E_2 gelötet, welche bis über die Oberfläche des Steinöls reichten.

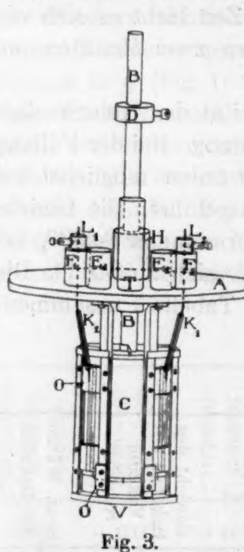


Fig. 3.

Der Heizdraht ist auf Elfenbeinplättchen aufgezogen, wodurch eine Berührung mit dem Messinggitter V vermieden wird.

In Fig. 3 sind zwei der sechs Plättchen mit den Buchstaben O angedeutet. Der Heizdraht ist ein Manganindraht. Seine Länge war 1 m, der Durchschnitt 0·2 mm, der Widerstand betrug etwa 17 Ohm. Da wir den Draht nicht zuvor künstlich gealtert hatten, änderte sich der Widerstand während der Zeit der verschiedenen Versuchsreihen, und zwar nahm derselbe mit der Zeit zu. Da wir ihn indes vor und nach jedem Versuch ermittelten, liess sich feststellen, dass eine Änderung während einer jeden kalorimetrischen Bestimmung nicht stattfand.

Die Enden des Drahtes waren an zwei starke Kupferdrähte K_1 und K_2 gelötet. Unter dem Deckel A sind beide Drähte, jeder für sich, von einem Glasrohr umgeben, so dass jedweder Kontakt mit Metallteilen des Apparates ausgeschlossen war.

In dem Deckel A sind zwei Hartgummistäbe L_1 bzw. L_2 eingeschraubt, welche von den Drähten K_1 und K_2 durchsetzt werden.

Letztere tragen an ihrem Ende zwei Kontaktschrauben. Auch die Hartgummistäbe L_1 und L_2 sind von Messinghülsen (F_1 und F_2) umgeben.

Der Deckel *A* und das Gitter *V* bilden ein Ganzes. In dem Deckel *A* befindet sich eine Öffnung, von dem Tubus *T* umgeben, durch welchen man das Thermometer T_1 steckt. Dieses befindet sich dann zwischen *V* und dem Behälter *C*, welcher das Zinn enthält. Dieser Behälter ist für sich in Fig. 4 abgebildet. Derselbe besteht aus dem Kupferzylinder *C* (Fig. 3), welcher sich mittels eines Bajonettverschlusses an einen Deckel befestigen lässt, welcher auf die Achse *B* gelötet ist. Diese Achse ist hohl und aus Messing gefertigt. Die Hülse *H* besteht teilweise aus Messing, teilweise aus Hartgummi, so dass der Wärmeaustausch zwischen dem Inhalt des Kalorimeters und der Umgebung so gering wie möglich sei. Bei unseren ersten Versuchen mit grauem Zinn und bei denen mit weissem war dieses Hartgummistück zu hoch angebracht, was zu unliebsamen Störungen Anlass gab. Bei dem definitiven Versuch am grauen Zinn wurde dieser Übelstand vermieden.

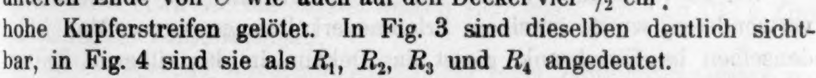


Fig. 4.

Die Achse *B* wird (wie bei dem ursprünglichen Kalorimeter) von einem Elektromotor in Drehung versetzt. Der Behälter *C* funktioniert dann gleichzeitig als Rührer. Zwecks Erhöhung der Rührintensität sind sowohl am unteren Ende von *C* wie auch auf den Deckel vier $^1/_2$ cm hohe Kupferstreifen gelötet. In Fig. 3 sind dieselben deutlich sichtbar, in Fig. 4 sind sie als R_1, R_2, R_3 und R_4 angedeutet.

Die Achse *B* mit dem Behälter *C* ruht mittels des schweren Messingringes *D* auf der oberen Kante der Hülse *H*. Da mehr als ein Kilo Zinn in *C* gegeben wurde, war es erforderlich, diesen Behälter ziemlich schwer zu machen. Seine Höhe betrug 8·9 cm; der Durchmesser war 7 cm, seine Wandstärke 0·7 mm. Zur Vergrösserung der Wärmeleitung sind in *C* sechs kupferne Zwischenwände gelötet. Dieselben sind in Fig. 4 mittels der gestrichelten Linien angedeutet worden.

Bei der Bestimmung des Wasserwertes des Kalorimeters füllt man sowohl das silberne Kalorimeter wie den Behälter *C* mit Dekalin. Das Dekalin in *C* steht mit dem im Kalorimeter befindlichen mittels einer kleinen Öffnung in Verbindung. Bei den Bestimmungen der spezifischen Wärmen des Zinns enthält der freibleibende, nicht mit dem Metall ausgefüllte Teil von *C* gleichfalls Dekalin. Das silberne Gefäss füllt man in allen Versuchen stets bis zur nämlichen Höhe; das Dekalin überragt den Deckel von *C* etwa um 1 cm.

32. Durch Verwendung des Dekalins als Flüssigkeit zwischen dem Heizdraht und dem Zinn wurde vermieden, dass letzteres auf eine höhere Temperatur erwärmt wird als die, welche T_1 anzeigt. Damit ist die Möglichkeit ausgeschlossen, dass man das graue Zinn in nicht kontrollierbarer Weise oberhalb 13° erwärmt. Wir versuchten noch bei den Vorversuchen den Behälter C mit einem Bajonettverschluss durch Verlöten hermetisch zu schliessen. Dies würde den Vorteil haben, dass man sowohl bei der Bestimmung des Wasserwertes wie bei der mit Zinnfüllung mit einer geringen Menge Dekalin auskommen könnte. Es stellte sich indes heraus, dass beim Löten C stets stark oberhalb 13° erwärmt wird, selbst wenn der Behälter in Eiswasser stand.

33. Infolge der Tatsache, dass der Heizdraht blank ist, lässt sich der Wasserwert nicht mit einer Wasserfüllung ermitteln. Wir benutzten dafür stets Dekalin. Dieses Verfahren hat ausserdem den Vorteil, dass nunmehr ein eventuell vorhandener Fehler in der Bestimmung der spezifischen Wärme des Dekalins einen geringeren Einfluss ausüben wird. Die Differenz zwischen der Menge Dekalin, welche bei der Bestimmung des Wasserwertes zur Verwendung gelangte und der, welche wir bei den Versuchen mit Zinn benutzten, beträgt nur 100 g.

h) Bestimmung des Wasserwertes des geänderten Kalorimeters zwischen 13° und 18°.

34. Das Dekalin, welches wir zur Ermittelung des Wasserwertes verwendeten, wurde in einem Erlenmeyerkolben gewogen. Man kühlt denselben im Eisschrank, giesst das Dekalin in das silberne Kalorimeter sowie in den Behälter C, schliesst das Kalorimeter, bringt die Thermometer an ihre Stelle und wägt den Kolben zurück. Das Gewicht des Dekalins war etwa 740 g. Der Versuch verläuft wie im ursprünglichen Kalorimeter, nur gegen Ende des Versuchs tritt ein geringer Unterschied auf. Es ist nämlich die Temperatur, welche T_1 anzeigt, die des Dekalins, welches den Behälter umgibt. Infolge der Tatsache, dass die zugeführte Wärme sich nicht sofort durch den ganzen Inhalt des Kalorimeters verbreitet, wird die Temperatur in C während des Erwärmens niedriger sein als ausserhalb des Behälters.

Dies hat zur Folge, dass es nach dem Unterbrechen des Heizstromes länger dauern wird als im ursprünglichen Kalorimeter bis sich das Temperaturgleichgewicht einstellt. Tatsächlich fällt nach dem Ausschalten des Heizstromes die Temperatur von T_1 etwa um 0·1°. Es handelt sich nunmehr darum, dafür Sorge zu tragen, dass die Temperatur des Steinöls in gleicher Weise fällt. Dies hat zur Folge,

dass man nach dem Erwärmen die Temperatur 15 Minuten länger ablesen muss, als bei den Versuchen im ursprünglichen Apparat. Auch diese Versuche wurden möglichst in der Nähe von 18° ausgeführt. Die Gleichgewichtskonstante war bei 1° auf T_1 gleich 0·720°; bei 6° war dieselbe 0·640°. Die Strahlungskonstante ergab sich zu 0·013°. Die Ergebnisse sind in Tabelle 8 zusammengefasst.

Tabelle 8.

Temperaturerhöhung unkorr.	Strahlungskorrektur	Potentialdifferenz	Widerstand des Heizdrahtes	Zeit in Sekunden	Q	$\frac{Q}{\text{Grad}}$	Wärmekapazität des Dekalins	Wasserwert gef.
4·938	+ 0·0004	10·0689	17·0131	1320·0	1879·20	378·63	288·23	90·40
4·914	+ 0·0010	10·0358	17·0267	1324·4	1871·58	378·90	288·25	90·65
4·894	− 0·0009	10·0280	17·0276	1320·4	1862·91	378·83	288·17	90·66
3·785	− 0·0038	10·0233	17·0287	1020·2	1438·00	378·38	287·98	90·40

Subtrahiert man die Werte der achten Spalte von denen der siebenten, so ergibt sich der Wasserwert des Systems (neunte Spalte). Als Mittel findet man **90·53**.

i) Bestimmung der spezifischen Wärme des grauen Zinns zwischen 13° und 18°.

35. Die Art und Weise der Darstellung des benutzten Materials wurde im ersten Kapitel (§§ 17 und 18ff.) beschrieben. Obwohl der Behälter C etwa 300 cm³ fasste, liessen sich nicht mehr als 790 g Zinn in demselben unterbringen.

Die Versuche wurden möglichst bei einer Zimmertemperatur von 18° ausgeführt. Die Gleichgewichtskonstante war bei 1° auf T_1 gleich 0·790°; bei 6° betrug sie 0·700°. Die Strahlungskonstante hatte den Wert 0·014°. Tabelle 9 enthält die Ergebnisse.

Tabelle 9.

Temperaturerhöhung unkorr.	Strahlungskorrektur	Potentialdifferenz	Widerstand des Heizdrahtes	Zeit in Sekunden	Q	$\frac{Q}{\text{Grad}}$	Gewicht des Zinns auf Vakuum reduz.	Wärmekapazität des Dekalins	Spez. Wärme des Zinns
5·070	+ 0·0012	9·9370	17·033	1380·4	1911·83	375·12	734·7	245·97	0·0526
5·056	+ 0·0032	9·9278	17·033	1380·4	1908·22	375·31	734·7	245·97	0·0528
5·058	+ 0·0000	9·9272	17·033	1380·6	1908·30	375·42	734·7	245·97	0·0530
5·032	− 0·0010	9·9310	17·037	1380·0	1908·48	377·57	790·4	245·29	0·0528
5·035	+ 0·0015	9·9314	17·037	1380·0	1908·65	377·08	790·4	245·29	0·0522
5·032	+ 0·0008	9·9268	17·037	1379·8	1906·55	376·91	790·4	245·29	0·0520

Als Mittel finden wir **0·0526**.

Aus der Tabelle ersieht man, dass zwei Versuchsreihen ausgeführt wurden: eine mit 734, eine zweite mit 790 g Zinn. Da aber das graue Zinn sich während dieser Versuche (wie wir später fanden; vgl. unsere vorangehende Abhandlung) stets oberhalb der Umwandlungstemperatur befunden hatte, wurden diese Messungen als vorläufige betrachtet. Es wird sich später zeigen, dass die Ergebnisse falsch waren (vgl. § 43).

k) Bestimmung der spezifischen Wärme des weissen Zinns zwischen 13° und 18°.

36. Die diesbezüglichen Messungen wurden in drei Serien zu je zwei Versuchen ausgeführt. Zwischen den Bestimmungen kühlten wir das Steinöl, indem wir kaltes Wasser in schnellem Tempo durch die Kühlvorrichtung leiteten. Nach etwa drei Stunden erreichte T_1 wieder den Stand 1°. Bevor wir zum zweiten Versuch schritten, warteten wir jedesmal eine Stunde zur näheren Kontrolle des Temperaturgleichgewichts. Nach der zweiten Serie wurde die Zinnfüllung erneuert.

37. Unsere ersten, hier nicht beschriebenen Versuche, stimmten schlecht untereinander. Es stellte sich heraus, dass die Ursache folgende war:

Um sicher zu sein, dass nach dem Vorbereiten eines Versuches die Temperatur des Kalorimeterinhalts nicht oberhalb 13° lag, hoben wir den mit weissem Zinn gefüllten Behälter C während der vorangehenden Nacht im Eisschrank auf. Es wandelte sich dabei aber ein gewisser Teil des weissen Zinns in das graue um und dies wurde während des Versuchs in die weisse Modifikation umgewandelt. Diese Rückverwandlung verläuft unter beträchtlicher Wärmeabsorption. Infolgedessen wurde die spezifische Wärme zu hoch gefunden.

38. Nach dieser Erfahrung sorgten wir stets dafür, dass das weisse Zinn niemals unterhalb 13° abgekühlt wurde. Ausserdem aber erwärmten wir nach den Versuchen das weisse Zinn während 3 Stunden auf 120° und stellten fest, dass keine Änderung der Dichte (d 18°/4° = 7·265) eingetreten war, mit anderen Worten, dass das weisse Zinn seinen ursprünglichen Gehalt an grauem Zinn (vgl. § 14) nicht geändert hatte.

Da die betreffenden Versuche während des Sommers angestellt wurden, war es nicht möglich, stets bei derselben Zimmertemperatur zu arbeiten. Wir haben deshalb die Gleichgewichtskonstanten für mehrere Temperaturen ermittelt. Dabei ergab sich folgendes:

Bei 16° (1° auf T_1): 0·705°; bei 6° auf T_1 0·605°,
„ 17° (1° auf T_1): 0·725°; bei 6° auf T_1 0·625°,
„ 18° (1° auf T_1): 0·745°; bei 6° auf T_1 0·645°.

Die Strahlungskonstante war 0·014°.

Die Ergebnisse der Messungen am weissen, tetragonalen Zinn sind in Tabelle 10 zusammengefasst.

Tabelle 10.

Temperaturerhöhung unkorr.	Strahlungskorrektur	Potentialdifferenz	Widerstand des Heizdrahtes	Zeit in Sekunden	Q	$\frac{Q}{\text{Grad}}$	Gewicht des Zinns auf Vakuum reduz.	Wärmekapazität des Dekalins	Spez. Wärme des Zinns
4·947	— 0·0031	9·9548	17·053	1379·4	1915·05	385·44	1002·5	241·28	0·0535
4·947	— 0·0014	9·9510	17·051	1380·4	1915·22	385·34	1002·5	241·28	0·0534
4·916	+ 0·0094	9·9442	17·051	1380·0	1912·05	386·25	1002·5	241·93	0·0537
4·920	— 0·0019	9·9440	17·051	1379·2	1910·87	386·58	1002·5	241·93	0·0540
4·921	+ 0·0010	9·9350	17·051	1380·6	1909·22	385·97	1011·5	240·76	0·0541
4·934	— 0·0056	9·9344	17·051	1380·4	1908·75	385·37	1011·5	240·76	0·0536

Als Mittelwert finden wir **0·0537 ± 0·0003.**

39. Vergleicht man diese (definitiven) Werte mit denjenigen, welche für weisses Zinn gefunden wurden, welches über Nacht im Eisschrank gestanden hatte (§ 37) 0·0545, 0·0546, 0·0552, so ergibt sich, dass letztere bedeutend zu hoch sind.

l) Bestimmung des Wasserwertes des ursprünglichen Kalorimeters zwischen 8° und 13°.

40. Bei diesen Versuchen war es nicht möglich, das Dekalin ohne weiteres im silbernen Kalorimeter zur Wägung zu bringen, da das Gefäss sich infolge seiner niederen Temperatur mit Wasserdampf (aus der Luft) bedeckte. Um diesen Übelstand zu umgehen, arbeiteten wir nach der in § 26 beschriebenen Methode.

Übrigens war die Ausführung der Versuche die nämliche wie unter k beschrieben wurde. Die Versuchsergebnisse bei der Bestimmung des Wasserwertes des ursprünglichen Kalorimeters findet man in Tabelle 11.

Tabelle 11.

Temperaturerhöhung unkorr.	Strahlungskorrektur	Potentialdifferenz	Widerstand des Heizdrahtes	Zeit in Sekunden	Q	$\frac{Q}{\text{Grad}}$	Wärmekapazität des Wassers	Wasserwert
5·087	— 0·0005	14·7062	14.849	1258·6	4379·40	858·45	822·95	35·50
5·074	+ 0·0019	14·6862	14·849	1249·2	4369·60	858·28	822·84	35·44
5·098	+ 0·0010	14·6990	14·849	1260·0	4362·00	857·96	822·18	35·78

Als Mittel finden wir **35·57**, einen Wert, der mit dem bei 13° bis 18° gefundenen (35·75, vgl. § 27) gut übereinstimmt. Der Gradwert des Thermometers bei diesen Versuchen war 1·003; die spezifische Wärme des Wassers beträgt hier 1·0015 (vgl. S. 13). Sämtliche Messungen wurden bei etwa 18° ausgeführt; die Gleichgewichtskonstante lag zwischen 0·135 und 0·115°. Die Strahlungskonstante hatte den Wert 0·0056°.

m) Bestimmung der spezifischen Wärme des Dekalins zwischen 8° und 13°.

41. Da das Dekalin sich im Laufe der Arbeit etwas gefärbt hatte, unterwarfen wir es einer Destillation. Die Bestimmung der spezifischen Wärme dieses Präparates fand während des Sommers statt, wie auch die des Wasserwertes des geänderten Kalorimeters. Da wir aber bei den Versuchen mit grauem Zinn bei Temperaturen unterhalb 13° zu arbeiten wünschten, wurden die diesbezüglichen Messungen auf den Winter verschoben. So hoben wir dann das Dekalin während zwei bis drei Monaten auf. Bevor wir die Versuche am Zinn ausführten, kontrollierten wir den früher gefundenen Wasserwert des veränderten Kalorimeters. Wir fanden einen etwas abweichenden Wert, was wir einem Zurückgehen der spezifischen Wärme des Dekalins zuschrieben. Eine Neubestimmung dieser Grösse belehrte uns, dass unsere Vermutung richtig war. Für den Wasserwert des veränderten Kalorimeters fanden wir dieselbe Zahl als früher, als wir die neu bestimmte spezifische Wärme des Dekalins in Rechnung zogen.

Sofort nach diesen Bestimmungen ermittelten wir die spezifische Wärme des Zinns und überzeugten uns am Schluss der Versuche, dass die spezifische Wärme des Dekalins während der ganzen Versuchsreihe unverändert geblieben war.

Unsere Tabelle 12 enthält sowohl die erste wie die zweite Reihe der Bestimmungen der spezifischen Wärme des Dekalins.

Für die in Tabelle 12 zusammengefassten Versuche war es wiederum notwendig, die Gleichgewichtskonstante für mehrere Temperaturen zu ermitteln.

Wir fanden:

Bei 18° 0·110 – 0·050°,
„ 19° 0·120 – 0·060°,
„ 20·5° 0·140 – 0·080°.

Die Strahlungskonstante war 0·011°.

Tabelle 12.

Temperaturerhöhung unkorr.	Strahlungskorrektur	Potentialdifferenz	Widerstand des Heizdrahtes	Zeit in Sekunden	Q	$\frac{Q}{\text{Grad}}$	Gewicht des Dekalins a. Vakuum reduz.	Spez. Wärme des Dekalins
5·056	+0·0011	8·8976	14·848	1260·6	1605·56	316·54	730·67	0·38454
5·075	+0·0005	8·9058	14·848	1260·0	1607·82	315·84	728·64	0·38463
5·112	+0·0005	8·9514	14·848	1259·4	1623·67	316·64	730·87	0·38457
5·117	+0·0000	8·9580	14·849	1260·0	1626·70	316·96	731·66	0·38459
5·139	+0·0014	8·9816	14·848	1259·0	1634·15	316·97	731·74	0·38457
							Mittel:	**0·38458**
5·112	+0·0007	8·9446	14·843	1259·4	1621·82	316·26	731·45	0·38375
5·106	+0·0018	8·9410	14·843	1260·0	1621·26	316·46	731·82	0·38388
							Mittel:	**0·38381**

n) Bestimmung des Wasserwertes des veränderten Kalorimeters zwischen 8° und 13°.

42. Da sämtliche Messungen bei 18·5° ausgeführt wurden, brauchte die Gleichgewichtskonstante nur bei dieser Temperatur ermittelt zu werden.

Wir fanden: 0·090 — 0·060°. Die Strahlungskonstante war 0·011°. Bei diesen Versuchen befand sich in der Achse B ein Zwischenstück aus Hartgummi, welches sich auf derselben Höhe wie H befand. Tabelle 13 enthält die Ergebnisse.

Tabelle 13.

Temperaturerhöhung unkorr.	Strahlungskorrektur	Potentialdifferenz	Widerstand des Heizdrahtes	Zeit in Sekunden	Q	$\frac{Q}{\text{Grad}}$	Wärmekapazität des Dekalins	Wasserwert
4·883	— 0·0030	10·1774	17·1965	1260·4	1813·71	370·56	284·44	86·12
4·865	— 0·0067	10·1509	17·1920	1260·8	1805·33	370·48	284·37	86·11
4·839	— 0·0014	10·1393	17·1915	1260·0	1800·09	370·99	284·75	86·24
4·913	— 0·0004	10·2140	17·1915	1260·2	1826·99	370·78	284·49	86·29
4·940	+ 0·0012	10·2710	17·2545	1259·2	1839·25	371·12	285·01	86·11
4·931	+ 0·0004	10·2523	17·2530	1260·0	1833·98	370·77	284·45	86·22
							Mittel:	**86·17**
4·858	— 0·0003	10·4326	17·2966	1199·8	1803·63	370·16	284·06	86·10

Die Tabelle zerfällt in drei Teile; in dem ersten findet man die Resultate der Messungen, welche mit einem Dekalin ausgeführt wurden, dessen spezifische Wärme 0·38458 war.

Bei den übrigen Messungen war dieser Wert 0·38381. Der dritte Teil bezieht sich auf die Kontrollbestimmung. Als Wasserwert zwischen 13° und 18° benutzten wir die Zahl **86·17**.

c) Bestimmung der spezifischen Wärme des grauen Zinns zwischen 8° und 13°.

43. Da das Zinn jetzt viel feiner verteilt war als bei den früheren Bestimmungen, war es nunmehr möglich, mehr Material in den Behälter *C* zu bringen (etwa 890 g).

Es wurden zwei Versuchsreihen ausgeführt. Die Zimmertemperatur war annähernd konstant. Die Gleichgewichtskonstante hatte den Wert 0·083 — 0·058°; die Strahlungskonstante betrug 0·011°. Tabelle 14 enthält die Versuchsergebnisse.

Tabelle 14.

Temperaturerhöhung unkorr.	Strahlungskorrektur	Potentialdifferenz	Widerstand des Heizdrahtes	Zeit in Sekunden	Q	$\frac{Q}{\text{Grad}}$	Gewicht des Zinns auf Vakuum reduz.	Wärmekapazität des Dekalins	Spez. Wärme des Zinns
4·940	+ 0·0040	10·4430	17·2935	1260·2	1898·45	382·15	875·71	253·68	0·04910
4·929	+ 0·0009	10·4466	17·2952	1259·8	1899·17	384·09	875·71	254·68	0·04936
4·939	+ 0·0000	10·4376	17·2962	1259·8	1895·74	382·69	875·71	253·48	0·04915
4·938	— 0·0007	10·4343	17·2982	1261·0	1896·09	382·89	875·71	253·45	0·04944
4·902	+ 0·0018	10·4285	17·3000	1260·8	1893·48	384·97	895·35	254·51	0·04947
4·918	+ 0·0002	10·4329	17·2995	1259·4	1892·99	383·76	895·35	253·62	0·04911
4·903	— 0·0011	10·4307	17·2988	1259·6	1892·61	384·95	895·35	254·48	0·04948

Als Mittelwert für die spezifische Wärme des grauen Zinns bei 8° bis 13° finden wir: **0·0493 ± 0·0002.**

Drittes Kapitel.

Kritik der älteren Bestimmungen.

44. Es sollen nun die in der Literatur vorhandenen Daten über die spezifischen Wärmen des grauen und des weissen Zinns mit den von uns erhaltenen verglichen werden. Dabei werden wir untersuchen, inwiefern das zu den älteren Bestimmungen verwendete Material den Anforderungen genügte, welche man heute betreffs chemischer und physikalischer Reinheit daran zu stellen hat, ausserdem aber auch,

inwiefern die benutzten Methoden zu sicheren Zahlen für die spezifische Wärme des untersuchten Materials zu führen imstande waren.

Wir haben alle in der Literatur vorhandenen Daten zusammengestellt, soweit dieselben sich mit den von uns erhaltenen vergleichen lassen, d. h. soweit es sich um Bestimmungen handelt, die in der Nähe unserer Versuchstemperaturen liegen. Die Tabelle 15 enthält die diesbezüglichen Daten.

45. Was die chemische Reinheit der in den älteren Bestimmungen verwendeten Präparate betrifft, so hält es schwer, sich darüber eine

Tabelle 15.

Spezifische Wärme	Benutztes Verfahren	Autorname
	Graues Zinn	
$c = 0{\cdot}0545$	Eiskalorimeter	Bunsen[1]
$c_{0-15} = 0{\cdot}0481$	„	Bunsen[1]
$c_{0-15} = 0{\cdot}0510$	„	Wigand[2]
$c_{0-19\cdot6} = 0{\cdot}04962$	„Kupferkalorimeter“	Brönsted[3]
$c_{0-19\cdot6} = 0{\cdot}05059$	„	Brönsted[3]
$c_0 = 0{\cdot}04971$	„	Brönsted[4]
$c_{15} = 0{\cdot}04979$	„	Brönsted[4]
$c_{10\cdot7} = 0{\cdot}05164$	„Vakuumkalorimeter“	Lange[5]
	Weisses Zinn	
$c_{\text{Zimmertemp.}} = 0{\cdot}0514$	Abkühlungsmethode	Dulong und Petit[6]
$c_{10} = 0{\cdot}04959$	„	Spring[7]
$c_{20} = 0{\cdot}05032$	„	Spring[7]
$c_{18} = 0{\cdot}0524$	„	Jaeger und Diesselhart[8]
$c = 0{\cdot}0559$	Eiskalorimeter	Bunsen[9]
$c_{0-15} = 0{\cdot}0523$	„	Wigand[2]
$c_{0-15} = 0{\cdot}0528$	„	Wigand[2]

[1] Pogg. Ann. **141**, 1 (1870).

[2] Sitzungsber. d. Ges. z. Beförderung d. ges. Naturwiss. Marburg **196** (1906); Ann. d. Physik (**4**) **22**, 64 (1907); Zeitschr. f. Elektrochemie **20**, 38 (1914).

[3] Zeitschr. f. Elektrochemie **18**, 714 (1912).

[4] Zeitschr. f. physik. Chemie **88**, 479 (1914).

[5] Zeitschr. f. physik. Chemie **110**, 343 (1924).

[6] Ann. de Chim. et de Phys. (2) **10**, 395 (1819).

[7] Bull. Acad. Roy. des Sciences, des lettres et des beaux-arts de Belgique (3) **11**, 355 (1886).

[8] Wiss. Abh. der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt **3**, 362 (1900).

[9] Ann. d. Physik und Chemie **141**, 27 (1870).

Tabelle 15 (Fortsetzung).

Spezifische Wärme	Benutztes Verfahren	Autorname
	Weisses Zinn	
$c_{15} = 0.0507$	Mischungsmethode	Bède [1]
$c_0 = 0.0536$	"	L. Lorenz [2]
$c_{10} = 0.05307$	"	Tomlinson [3]
$c_{20} = 0.05375$	"	Tomlinson [3]
$c_0 = 0.0528$	"	Behn [4]
$c_{18} = 0.0535$	"	Behn [4]
$c_{17} = 0.0548$	"	Tilden [5]
$c_0 = 0.0536$	"	Schimpff [6]
$c_{0-19.6} = 0.05382$	„Kupferkalorimeter“	Brönsted [7]
$c_{17.8} = 0.05398$	Elektrisch	Gaede [8]
$c_0 = 0.05368$	"	E. H. u. E. Griffiths [9]
$c_0 = 0.05363$	Kupferkalorimeter	Brönsted [10]
$c_{15} = 0.05393$	"	Brönsted [10]
$c_{13.3} = 0.05282$	Vakuumkalorimeter	Lange [11]

Meinung zu bilden. Viele Autoren begnügen sich mit der Bemerkung, dass das verwendete Material rein war, ohne nähere Beweise dafür zu liefern. Brönsted und Lange dagegen benutzten Zinn „Kahlbaum“, welches bekanntlich hohen Anforderungen genügt.

Auf physikalische Reinheit wurde selbstverständlich bisher nicht geachtet. Unsere Bestimmungen haben ausgewiesen (vgl. § 18ff.), dass zuvor geschmolzen gewesenes weisses Zinn eine genügende physikalische Reinheit besitzt. Beim weissen Zinn dürften die oft sehr weit auseinander gehenden Werte der spezifischen Wärme (die grösste Abweichung ist etwa 12%) wohl zum grössten Teil auf die zur Bestimmung dieser Grösse verwendeten kalorimetrischen Verfahren zurückzuführen sein.

[1] Fortschr. d. Physik im Jahre 1855, S. 379.
[2] Wied. Ann. **13**, 437 (1881).
[3] Proc. Roy. Soc. London **37**, 107 (1884).
[4] Ann. d. Physik (4) **1**, 257 (1900).
[5] Phil. Trans. London A **203** bis **204**, 139 (1904).
[6] Zeitschr. f. physik. Chemie **71**, 257 (1910).
[7] Zeitschr. f. Elektrochemie **18**, 714 (1912).
[8] Physik. Zeitschr. **4**, 105 (1902).
[9] Proc. Roy. Soc. London A **88**, 549 (1913).
[10] Zeitschr. f. physik. Chemie **88**, 479 (1914).
[11] Zeitschr. f. physik. Chemie **110**, 343 (1924).

Der Raumersparnis halber wollen wir hier von einer ausführlichen Besprechung derselben absehen und nur auf die von K. Douwes Dekker[1]) gegebenen Ausführungen hinweisen.

Nehmen wir das Mittel derjenigen Ergebnisse, welche (für das weisse Zinn) das meiste Zutrauen erwecken (Gaede, E. H. und E. Griffiths, Brönsted), so finden wir 0·0538, einen Wert, der mit dem unsrigen 0·0537 ± 0·0003 genügend übereinstimmt. Das Mittel aus den Werten von L. Lorenz, Tomlinson, Behn, Tilden, Schimpff, Gaede, E. H. und E. Griffiths und Brönsted ist 0·0537, fällt somit mit dem unsrigen zusammen.

Für das graue Zinn liegen die Verhältnisse weit ungünstiger, sowohl was die chemische wie die physikalische Reinheit der in den älteren Untersuchungen verwendeten Objekte betrifft. Es liegen dementsprechend Werte vor, die 1 bis 10% von dem unsrigen (0·0493 ± 0·0002) abweichen. Wo die Abweichungen gering sind, ist dies dem Zufall zuzuschreiben, da irgendwelches Kriterium für die physikalische Reinheit des untersuchten Materials in keinem Falle vorliegt.

Zusammenfassung.

1. Ausgehend von weissem Zinn, dessen chemische Reinheit nachgewiesen war, wurde chemisch reines graues Zinn dargestellt, dessen physikalische Reinheit sowohl pyknometrisch wie röntgenographisch kontrolliert wurde.

2. Die Dichte des chemisch und physikalisch reinen weissen Zinns ergab sich zu d 13°/4° = 7·285. Die des chemisch und physikalisch reinen grauen Zinns zu d 13°/4° = 5·765.

Es wurden mittels des elektrischen, adiabatischen Kalorimeters von Ernst Cohen und Moesveld, nachdem dasselbe einige Änderungen erfahren hatte, die wahren spezifischen Wärmen des chemisch und physikalisch reinen grauen und weissen Zinns ermittelt. Für graues Zinn wurde gefunden (8° bis 13°) 0·0493 ± 0·0002, für weisses (13° bis 18°) 0·0537 ± 0·0003.

3. Die hier beschriebenen Untersuchungen liefern aufs neue den Beweis, dass die bisher an festen Stoffen ermittelten physikalisch-chemischen Konstanten häufig (wenn nicht immer) zufällige Werte sind, insofern dieselben sich, falls nicht besondere Fürsorgen getroffen sind, auf metastabile Gemische unbekannter Zusammensetzung beziehen.

[1]) Diss., S. 70ff., Utrecht 1927.

Utrecht, van 't Hoff-Laboratorium.
März 1927.

Die Kristallstruktur des Ammoniumfluorids.

Von

William Zachariasen.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 11. 4. 27.)

Die vorliegende Mitteilung enthält die Ergebnisse einer Untersuchung über die Kristallstruktur des Ammoniumfluorids, NH_4F, welche ich im Mineralogischen Institut der Universität Oslo nach einem Vorschlag des Herrn Professor Dr. V. M. Goldschmidt ausgeführt habe.

Aus „Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente" VII[1]) seien folgende Angaben über die Eigenschaften des Fluorids wiederholt worden. Dr. G. Lunde erhielt aus Methylalkohol ausgezeichnete, tafelförmige Kristalle von Ammoniumfluorid. Nach optischen Untersuchungen von Professor Goldschmidt waren diese Kristalle einachsig mit positiver Doppelbrechung. Die Symmetrie liess sich als hexagonal feststellen. Die flach tafelförmigen Kristalle zeigten Basis, hexagonales Prisma und eine hexagonale Pyramide. Die Symmetrieklasse ist deshalb entweder hexagonal-pyramidal oder dihexagonal-pyramidal. Die Dichte wurde von Herrn Oftedal zu 1·015 bestimmt.

Das Ammoniumfluorid ist auch früher beschrieben worden. Marignac[2]) erhielt aus einer mit NH_3 übersättigten Lösung von Flusssäure hexagonale Tafeln oder hohle Prismen. Gossner[3]) erhielt ebenfalls hexagonale Tafeln oder Prismen, unvollkommen spaltbar nach (0001) und positiv einachsig.

Die Strukturbestimmung habe ich mittels Pulverphotogrammen und einem Lauediagramm ausgeführt.

Der hohe Dissoziationsdruck des NH_4F bewirkt, dass die Kristalle schon bei gewöhnlicher Temperatur im geschlossenen Gefäss sehr schnell starke Kornvergrösserung zeigen. Deswegen erhält man bei

---

[1]) Geochem. Verteilungsgesetze der Elemente VII: Die Gesetze der Kristallochemie S. 67, Skr. Norske Videnskapsakademie in Oslo, 1926. An dieser Stelle werden auch die wichtigsten Ergebnisse der vorliegenden Strukturuntersuchung angeführt.

[2]) Ann. d. Mines (5) **15**, 221 (1859).

[3]) Groth, Chemische Kristallographie Bd. 1, S. 164.

gewöhnlicher Temperatur keine sehr guten Pulverdiagramme, indem die Interferenzstreifen in einzelne Flecken aufgelöst werden.

Die Tabellen 1 und 2 enthalten die Ergebnisse der Ausmessung und Berechnung zweier Pulveraufnahmen von NH_4F. Der eine Film (Tabelle 1) gestattete nur die Ausmessung der inneren Linien.

Tabelle 1. Pulveraufnahme von NH_4F.

$2d$ in Millimeter	$\frac{\vartheta}{2}$ in Grad	$\sin^2\frac{\vartheta}{2}$ gef.	$\sin^2\frac{\vartheta}{2}$ ber.	Indizes $h\,i\,k\,l$	Intensität beob.
24·5	11·6	0·040	0·041	$10\bar{1}0$	st.
27·5	13·1	0·051	0·053	$10\bar{1}1$	st.
36·5	17·6	0·091	0·089	$10\bar{1}2$	m.
42·5	20·6	0·124	0·123	$11\bar{2}0$	st.
46·5	22·6	0·148	0·149	$10\bar{1}3$	st.
50·5	24·6	0·173	0·171	$11\bar{2}2$	st.
64·0	31·3	0·270	0·272	$20\bar{2}3$	m.

$CuK\alpha = 1{\cdot}539$ Å. Effektiver Kameradurchmesser: 57·45 mm.

$$\sin^2\frac{\vartheta}{2} = 0{\cdot}041\,(h^2 + h\,k + k^2) + 0{\cdot}012\,l^2.$$

Sämtliche Interferenzlinien liessen sich ohne Schwierigkeiten indizieren entsprechend einer hexagonalen quadratischen Form mit $\frac{c}{a} = 1{\cdot}60$. Die Dimensionen der Elementarzelle ergeben sich zu:

$$a = 4{\cdot}39 \pm 0{\cdot}04 \text{ Å}, \quad c = 7{\cdot}02 \pm 0{\cdot}06 \text{ Å}, \quad \frac{c}{a} = 1{\cdot}60 \pm 0{\cdot}03.$$

Diese Zahlen entsprechen 1·95 ∼ 2 Molekülen NH_4F im Elementarbereich.

Die Richtigkeit der gefundenen Elementarzelle kann nun mittels eines Lauediagrammes kontrolliert werden. Das Lauediagramm wurde von Professor Goldschmidt erhalten, indem er ein Einzelkristall in ein sehr dünnwandiges, flaches Glasrohr eingeschmolzen hatte.

Das Lauediagramm wurde angenähert in Richtung der höchstzähligen Achse aufgenommen. Die Aufnahmebedingungen waren: Spannung 67 KV, Stromstärke 3 Milliamp., Belichtungsdauer $1^1/_2$ Stunde. Abstand Kristall bis Platte betrug 40 mm. Die volle hexagonale Symmetrie des Diagramms ist trotz der Schiefheit deutlich erkennbar. Fig. 1 zeigt eine gnomonische Projektion der Aufnahme.

Tabelle 2. Pulveraufnahme von NH_4F.

$2d$ in Millimeter	$\frac{\vartheta}{2}$ in Grad	$\sin^2\frac{\vartheta}{2}$ gef.	$\sin^2\frac{\vartheta}{2}$ ber.	Indizes $hikl$	Intensität beob.
35·3	16·95	0·085	0·089	$10\bar{1}2$	m.
38·0	18·6	0·104	0·100	$\beta\, 11\bar{2}0$	s.
42·5	20·55	0·123	0·123	$11\bar{2}0$	st.
47·0	22·8	0·150	0·149	$0\bar{1}3$	st.
51·0	24·8	0·176	0·171 0·176	$11\bar{2}2$ $20\bar{2}1$	st.
56·5	27·5	0·213	0·212	$20\bar{2}2$	ss.
64·5	31·45	0·272	0·272	$20\bar{2}3$	st.
66·0	32·2	0·284	0·287	$21\bar{3}0$	m.
68·5	33·4	0·303	0·299	$21\bar{3}1$	s.
73·0	35·65	0·340	0·335 0·341	$21\bar{3}2$ $10\bar{1}5$	st.
76·5	37·4	0·369	0·369	$30\bar{3}0$	m.
79·5	38·9	0·394	0·395	$21\bar{3}3$	st.
87·0	42·6	0·458	0·464	$20\bar{2}5$	m.
91·0	44·6	0·493	0·492	$22\bar{4}0$	s.
97·0	47·55	0·544	0·540 0·545	$22\bar{4}2$ $31\bar{4}1$	m.
101·5	49·8	0·583	0·581 0·587	$31\bar{4}2$ $21\bar{3}5$	m.
109·0	53·5	0·646	0·641	$31\bar{4}3$	m.

$CuK\alpha = 1{\cdot}539$ A. Effektiver Kameradurchmesser: 57·85 mm.

$$\sin^2\frac{\vartheta}{2} = 0{\cdot}041\,(h^2 + hk + k^2) + 0{\cdot}012\,l^2.$$

Das Diagramm ist sehr punktarm, indem nur insgesamt 44 Reflexpunkte beobachtet wurden. Der Neigungswinkel zwischen der 6-zähligen Achse und der einfallenden Strahlenrichtung beträgt 4° 5′. Das Achsenverhältnis ergibt sich zu 1·63, in guter Übereinstimmung mit dem früher gefundenen Wert 1·60 ± 0·03.

Die beobachteten Reflexe sowie die entsprechenden Wellenlängen sind in Tabelle 3 angeführt. Da kein Wert von $n\lambda$ unterhalb 0·17 Å (die kleinste wirksame Wellenlänge) beobachtet ist, muss die gefundene Elementarzelle als die richtige angesehen werden.

Das Fehlen von Reflexionen der Flächen $30\bar{3}1$ und $224\bar{1}$ ist bemerkenswert, da beide Flächen eine für Reflexion geeignete Lage besitzen.

Fassen wir ebenfalls die in den Debye-Scherrer-Aufnahmen fehlenden Reflexe zusammen, bemerken wir, dass kein Reflex beobachtet

Tabelle 3. Reflexe des Lauediagramms.

Nr.	$h\,i\,k\,l$	Intensität	Zentral-distanz in Zentimeter	$2d$ in Å	$\sin\frac{\vartheta}{2}$	$n\lambda$ in Å	Nr.	$h\,i\,k\,l$	Intensität	Zentral-distanz in Zentimeter	$2d$ in Å	$\sin\frac{\vartheta}{2}$	$n\lambda$ in Å
1	$2\,0\,\bar{2}\,1$	5	1·62	3·66	0·190	0·70	23	$\bar{2}\,1\,1\,1$	1	3·07	4·12	0·320	1·32
2	$3\,0\,\bar{3}\,2$	2·5	2·40	2·38	0·267	0·63	24	$\bar{2}\,0\,2\,1$	1	2·95	3·66	0·312	1·14
3	$4\,0\,\bar{4}\,3$	< 1	2·80	1·76	0·300	0·53	25	$\bar{3}\,0\,3\,2$	0·5	4·10	2·38	0·388	0·92
4	$2\,1\,\bar{3}\,1$	2·5	1·00	2·81	0·122	0·34	26	$\bar{1}\,\bar{1}\,2\,1$	1	3·60	4·12	0·358	1·47
5	$1\,1\,\bar{2}\,1$	2	1·88	4·12	0·217	0·89	27	$\bar{2}\,\bar{1}\,3\,1$	2·5	2·33	2·81	0·260	0·73
6	$2\,1\,\bar{3}\,2$	2	2·75	2·66	0·296	0·78	28	$\bar{1}\,\bar{2}\,3\,1$	2·5	2·33	2·81	0·260	0·73
7	$3\,1\,\bar{4}\,3$	1·5	3·20	1·92	0·331	0·63	29	$0\,\bar{2}\,2\,1$	0·75	2·95	3·66	0·312	1·14
8	$1\,2\,\bar{3}\,2$	2	2·75	2·66	0·296	0·78	30	$1\,\bar{3}\,2\,1$	2·5	2·08	2·81	0·237	0·67
9	$1\,3\,\bar{4}\,3$	1·5	3·20	1·92	0·331	0·63	31	$2\,\bar{3}\,1\,1$	2·5	1·85	2·81	0·215	0·60
10	$1\,2\,\bar{3}\,1$	2·5	1·00	2·81	0·122	0·34	32	$1\,\bar{2}\,1\,1$	1	3·08	4·12	0·322	1·33
11	$0\,2\,\bar{2}\,1$	5	1·60	3·66	0·190	0·70	33	$3\,\bar{3}\,0\,2$	1·5	3·15	2·38	0·327	0·78
12	$0\,3\,\bar{3}\,2$	2·5	2·40	2·38	0·267	0·63	34	$2\,\bar{2}\,0\,1$	2	2·20	3·66	0·249	0·91
13	$0\,4\,\bar{4}\,3$	< 1	2·80	1·76	0·300	0·53	35	$3\,\bar{2}\,\bar{1}\,1$	2·5	1·42	2·81	0·170	0·48
14	$\bar{1}\,3\,\bar{2}\,1$	2·5	1·20	2·81	0·145	0·41	36	$3\,\bar{1}\,\bar{2}\,1$	2·5	1·23	2·81	0·149	0·42
15	$\bar{2}\,3\,\bar{1}\,1$	2·5	1·38	2·81	0·166	0·47	37	$2\,\bar{1}\,\bar{1}\,1$	1	2·22	4·12	0·250	1·03
16	$\bar{1}\,2\,\bar{1}\,1$	1	2·20	4·12	0·249	1·03	38	$3\,\bar{1}\,\bar{2}\,2$	1	3·05	2·38	0·320	0·76
17	$\bar{1}\,3\,\bar{2}\,2$	1·5	3·03	2·66	0·318	0·84	39	$4\,\bar{1}\,\bar{3}\,3$	0·5	3·55	1·92	0·354	0·68
18	$\bar{1}\,4\,\bar{3}\,3$	1	3·42	1·92	0·346	0·66	40	$\bar{1}\,0\,1\,0$	20	0·48	7·61	0·060	0·46
19	$\bar{2}\,2\,0\,1$	2·5	2·20	3·66	0·249	0·90	41	$\bar{1}\,\bar{1}\,2\,0$	7	0·56	4·39	0·069	0·30
20	$\bar{3}\,3\,0\,2$	2	3·12	2·38	0·324	0·77	42	$0\,\bar{1}\,1\,0$	20	0·49	7·61	0·061	0·46
21	$\bar{3}\,2\,1\,1$	2·5	1·82	2·81	0·212	0·60	43	$1\,\bar{2}\,1\,0$	1	0·30	4·39	0·038	0·17
22	$\bar{3}\,1\,2\,1$	2·5	2·07	2·81	0·237	0·67	44	$\bar{2}\,1\,1\,0$	0·5	0·30	4·39	0·038	0·17

ist, dessen Indizes der Gleichung:

$$4h + 2k + 3l = 6z + 3\,(z = 1, 2, 3\ldots)$$

genügen.

Dies Kriterium ist für hexagonal dichteste Kugelpackungen charakteristisch.

Wir haben gesehen, dass zwei Moleküle NH_4F im Elementarbereich untergebracht werden müssen. Aus Symmetriegründen kommen nur die Raumgruppen C_{6v}^n und C_6^n in Betracht. Aber C_{6v}^4 und C_6^6 sind die einzigen Raumgruppen, welche Anordnungen von hexagonal dichtesten Kugelpackungen gestatten. Nehmen wir an, dass die beiden F-Ionen strukturell gleichwertig sind, ebenso die beiden NH_4-Ionen, so kommen nur die 2-zähligen Lagen $(\frac{1}{3}\,\frac{2}{3}\,u)\,(\frac{2}{3}\,\frac{1}{3}\,u+\frac{1}{2})$ in Betracht. Die Positionen werden demnach:

$$F \text{ in } (\tfrac{1}{3}\,\tfrac{2}{3}\,0)\,(\tfrac{2}{3}\,\tfrac{1}{3}\,\tfrac{1}{2}), \quad NH_4 \text{ in } (\tfrac{1}{3}\,\tfrac{2}{3}\,u)\,(\tfrac{2}{3}\,\tfrac{1}{3}\,u+\tfrac{1}{2}).$$

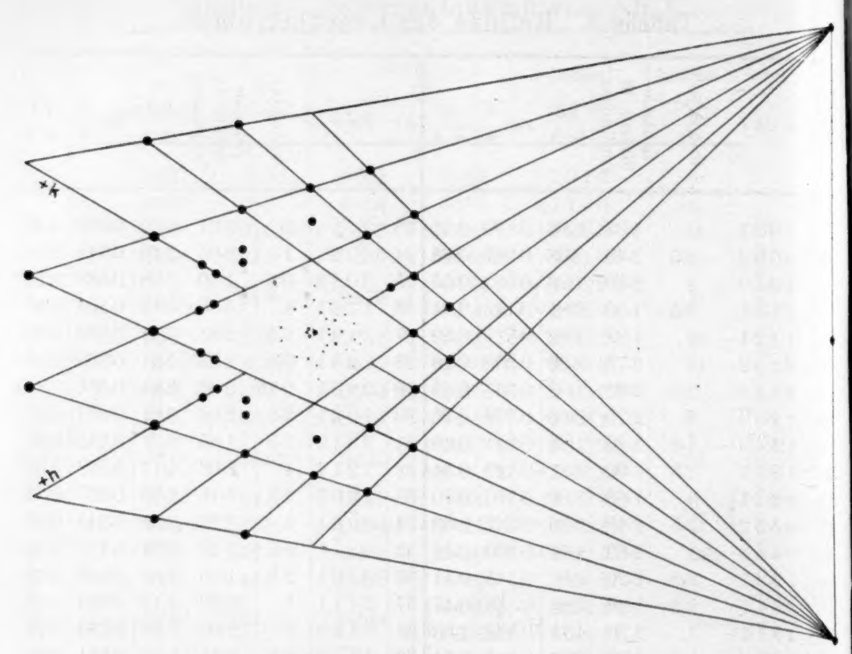


Fig. 1. Gnomonische Projektion des Lauediagramms.

Das Streuvermögen von NH_4^+ und F^- können wir in erster Annäherung gleich gross setzen. Denn die effektive Elektronenzahl ist ja dieselbe für beide Ionen, und wegen dem geringen Unterschied in den Dimensionen (Wirkungsradius 1·33 Å für F^-, 1·43 Å für NH_4^+) wird die Abnahme des Streuvermögens mit steigendem Glanzwinkel ebenfalls angenähert gleich gross.

Der Parameter u muss sehr nahe bei $\frac{3}{8}$ (bzw. $\frac{5}{8}$) liegen, denn kein Reflex $hik4$ ist beobachtet worden. Die weniger guten Diagramme gestatten keine genauere Bestimmung. In der Tabelle 4 sind die beobachteten und die mit $u = \frac{3}{8}$ berechneten Schwärzungen angeführt. Keine beträchtlichen Widersprüche sind vorhanden. NH_4F hat demnach folgende Struktur:

$$F\,(\tfrac{1}{3}\,\tfrac{2}{3}\,0)\,(\tfrac{2}{3}\,\tfrac{1}{3}\,\tfrac{1}{2}) \qquad NH_4\,(\tfrac{1}{3}\,\tfrac{2}{3}\,\tfrac{3}{8})\,(\tfrac{2}{3}\,\tfrac{1}{3}\,\tfrac{7}{8}).$$

Der Abstand NH_4—F beträgt 2·63 Å. Aus den Radien von NH_4^+ und F^- im Natriumchloridtypus berechnet man 1·43 + 1·33 = 2·76 Å[1]).

Für Bestimmung der H-Positionen können wir nur von raumgruppenmässigen Symmetriebetrachtungen und von plausiblen chemi-

[1]) Geochem. Verteilungsgesetze d. Elemente VII, S. 17.

Tabelle 4. Berechnete Intensitäten.

$h\,i\,k\,l$	Intensität berech.	Intensität beob.	$h\,i\,k\,l$	Intensität berech.	Intensität beob.
$10\bar{1}0$	5·6	st.	$10\bar{1}5$	2·4	st.
0002	3·2	st.	$21\bar{3}2$	1·0	
$10\bar{1}1$	3·8		$30\bar{3}0$	1·7	m.
$10\bar{1}2$	2·3	m.	$21\bar{3}3$	4·2	st.
$11\bar{2}0$	6·4	st.	$20\bar{2}5$	1·8	m.
$10\bar{1}3$	6·6	st.	$22\bar{4}0$	1·3	s.
$11\bar{2}2$	4·3	st.	$22\bar{4}2$	1·3	st.
$20\bar{2}1$	0·9		$11\bar{2}6$	1·3	
$20\bar{2}2$	0·8	s.	$31\bar{4}1$	0·5	
$20\bar{2}3$	3·2	st.	$21\bar{3}5$	3·4	st.
$21\bar{3}0$	1·2	m.	$31\bar{4}2$	0·7	
$21\bar{3}1$	1·0	s.	$31\bar{4}3$	3·4	st.

schen Voraussetzungen ausgehen, da die Lagen der *H*-Partikeln natürlich nicht in der Reflexintensität zum Ausdruck kommen. Da zwei Moleküle NH_4F in der Elementarzelle eingehen, so müssen 8 *H*-Atome in dieser Zelle untergebracht werden. Weder C_6^6 noch C_{6v}^4 enthält aber 8-zählige Lagen. Die *H*-Atome müssen demnach in zwei Gruppen von 6 + 2 geteilt werden. Für die 6 Atome kommen in C_6^6 die Lagen (x, y, z) $(y - x, \bar{x}, z)$ $(\bar{y}, x - y, z)$ $(\bar{x}, \bar{y}, z + \frac{1}{2})$ $(x - y, x, z + \frac{1}{2})$ $(y, y - x, z + \frac{1}{2})$ in Betracht, in C_{6v}^4 die Lagen $(x, \bar{x}, z)$ $(2\bar{x}, \bar{x}, z)$ $(x, 2x, z)$ $(\bar{x}, x, z + \frac{1}{2})$ $(2x, x, z + \frac{1}{2})$ $(\bar{x}, 2\bar{x}, z + \frac{1}{2})$. Um tetraedrische Anordnung der *H*-Partikeln um die *N*-Atome zu erhalten, müssen die zwei übrigen *H*-Atome die 2-zähligen Positionen $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, v)$ $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, v + \frac{1}{2})$ einnehmen. Fig. 2 zeigt diese Anordnung.

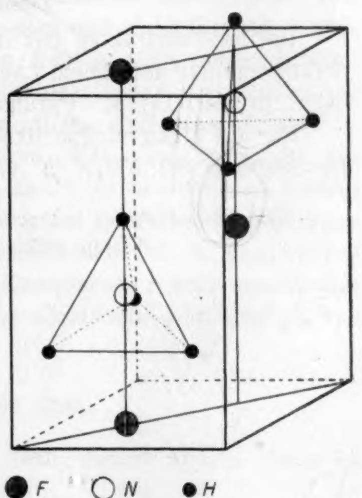


Fig. 2.

Die Tendenz des NH_4F, schon bei niedriger Temperatur, in $NH_3 + HF$ zu zerfallen[1]), deutet darauf hin, dass in jedem NH_4^+ je eine Partikel *H* schwächer gebunden ist als die

[1]) Vgl. Geochem. Verteilungsgesetze d. Elemente VII, S. 67.

drei übrigen und die Fähigkeit besitzt, mit der nächstliegenden Partikel F zu HF zusammenzutreten.

Die gefundene Atomanordnung lässt diese Reaktion strukturell sehr plausibel erscheinen, indem in der Elementarzelle jene beiden Partikeln H, welche auf der vertikalen Verbindungslinie zwischen F und N liegen, auch geometrisch eine Sonderstellung einnehmen. Professor Goldschmidt hat darauf aufmerksam gemacht, dass die Reaktion $NH_4F \rightarrow NH_3 + HF$ als eine Wirkung der Kontrapolarisation des Ions F^- auf das Radikal NH_4^+ betrachtet werden kann. Analog wäre die Spaltung von gasförmigem NH_4Cl in $NH_3 + HCl$ aufzufassen. Durch den relativ kleineren Radius des Fluorions tritt diese Kontrapolarisation bei dem Fluorid viel stärker in Erscheinung als etwa bei dem Chlorid und daher zerfällt das NH_4F so leicht in seine Komponenten.

Es ist interessant, dass die Zerfallstendenz bei Ammoniumfluorid schon in der Struktur zum Ausdruck kommt, während bei NH_4Cl, NH_4Br und NH_4J keine Sonderstellung einer einzelnen Partikel H im Ion NH_4^+ geometrisch möglich ist.

Zusammenfassung.

Die Kristallstruktur des Ammoniumfluorids wurde mittels Debyephotogrammen und einem Lauediagramm bestimmt. Das NH_4F kristallisiert in ZnO-Typus. Parameter $u =$ etwa $\frac{3}{8}$.

Für die Wasserstoffpartikeln wird eine Anordnung gefunden, welche die Spaltung des NH_4F in $NH_3 + HF$ recht plausibel macht.

Oslo, Mineralogisches Institut der Universität.
8. April 1927.

Elektrochemie der Lösungen von Aluminiumbromid in Nitrobenzol.

Von

W. A. Plotnikow und **M. A. Bendetzky.**

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 2. 3. 27.)

1.

Aluminiumbromid war schon öfters Gegenstand elektrochemischer Untersuchungen. So hat W. A. Plotnikow[1]) die elektrische Leitfähigkeit der Lösungen von $AlBr_3$ in C_2H_5Br gemessen und elektrolytisch aus dieser Lösung metallisches Aluminium ausgeschieden. Patten[2]) hat die Messungen von W. A. Plotnikow wiederholt und ergänzt. Plotnikow und Isbekow[3]) haben die elektrische Leitfähigkeit von Lösungen in geschmolzenem $AlBr_3$ gemessen und elektrolytisch metallisches Aluminium aus einer Lösung von KBr in $AlBr_3$ ausgeschieden. S. Jakubsohn[4]) hat die elektrische Leitfähigkeit und die Elektrolyse von Lösungen der Komplexenverbindung $AlBr_3 . H_2S$ untersucht.

Für die Lösungen in geschmolzenem $AlBr_3$ hat Isbekow die Zersetzungsspannung[5]) und Überführungszahl[6]) untersucht und mittels thermischer Analyse die Zusammensetzung der Komplexe in Abhängigkeit von der elektrischen Leitfähigkeit bestimmt[7]). W. A. Plotnikow hat die elektrische Leitfähigkeit von Komplexen Aluminiumbromidverbindungen in Bromlösungen[8]) und die elektrische Leitfähigkeit von $AlBr_3$ in Nitrobenzol gemessen[9]).

---

[1]) Journ. d. Russ. Phys.-Chem. Ges. **34**, 1, 466 (1902).

[2]) Journ. Phys. Chem. **8**, 548 (1904).

[3]) Journ. d. Russ. Phys.-Chem. Ges. **43**, 18 (1911); Zeitschr. f. anorg. Chemie **74**, 328 (1911).

[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **118**, 31 (1925).

[5]) Zeitschr. f. physik. Chemie **116**, 303 (1925).

[6]) Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chemie **158**, 87 (1926).

[7]) Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chemie **143**, 80 (1925).

[8]) Zeitschr. f. physik. Chemie **48**, 220 (1904); Journ. d. Russ. Phys.-Chem. Ges. **35**, 794 (1903).

[9]) Journ. d. Russ. Phys.-Chem. Ges. **42**, 1589 (1910).

In dieser Arbeit haben wir die frühere Arbeit von W. A. Plotnikow durch neue Messungen ergänzt: Wir haben Lösungen grösserer Verdünnung untersucht, wodurch es möglich wurde, den Grenzwert der molekularen elektrischen Leitfähigkeit genauer zu bestimmen. Es wurden auch die Temperaturkoeffizienten bestimmt und als Vorversuch die Elektrolyse durchgeführt.

2. Die Vorbereitung der Substanzen und Messmethode.

$AlBr_3$ wurde nach Gustavson[1]) dargestellt und durch wiederholtes Fraktionieren als schneeweisses Präparat erhalten. Das Nitrobenzol wurde nach Brunner[2]) gereinigt und bei der Destillation in Ampullen aufgenommen und eingeschmolzen. Die Messungen der elektrischen Leitfähigkeit wurden wie üblich mit Wheatstonescher Brücke und Telephon in einem Gefäss mit eingeschliffenem Stopfen durchgeführt[3]). Die Leitfähigkeit des reinen Nitrobenzols war so klein, dass sie mittels unserer Messvorrichtung nicht entdeckt werden konnte (d. h. $< 2 \cdot 10^{-8}$).

3. Spezifische Leitfähigkeit.

Die Kurve der spezifischen Leitfähigkeit für 18° C stimmt mit der in der Arbeit von W. A. Plotnikow angeführten überein.

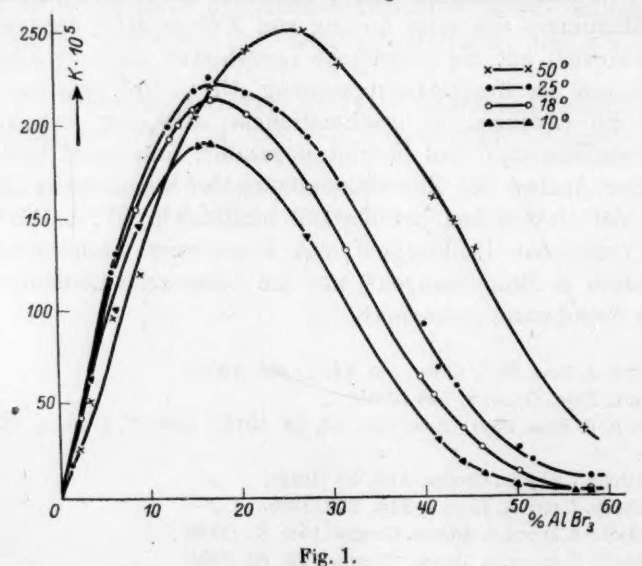


Fig. 1.

1) Siehe Bemerkung 1.

2) Zeitschr. f. physik. Chemie **84**, 516 (1913).

3) Siehe Bemerkung 1.

In der Tabelle 1 und in Fig. 1 sind die Ergebnisse für die spezifische Leitfähigkeit bei vier Temperaturen 10°, 18°, 25° und 50° wiedergegeben.

Tabelle 1.

Nr.	$AlBr_3$ in Prozent	Spezifische Leitfähigkeit $\varkappa \cdot 10^5$				Verdünnung φ cm^3 (18°)	Molekulare elektrische Leitfähigkeit μ	
		10°	18°	25°	50°		18°	25°
1	0·27	—	—	7·1	—	81950	—	5·82
2	0·37	11·4	11·0	10·7	10·9	59710	6·57	6·39
3	0·61	—	14·3	—	—	36120	5·17	—
4	0·82	—	18·6	—	—	26810	4·99	—
5	1·14	24·2	25·2	21·1	19·6	19230	4·85	4·06
6	1·60	—	40·0	37·9	—	13660	5·45	5·18
7	2·0	—	—	43·8	—	10900	—	4·77
8	2·2	—	53·4	48·0	—	9900	5·28	4·75
9	3·0	—	—	58·3	—	7230	—	4·22
10	3·3	62·7	63·8	62·9	52·3	6570	4·19	4·13
11	5·0	—	98·0	—	—	4315	4·23	—
12	5·8	102·3	109·0	106·8	96·1	3704	4·04	3·96
13	6·6	—	120·8	122·4	—	3245	3·92	3·97
14	7·2	—	129·8	133·1	—	2968	3·85	3·95
15	9·3	149·3	155·9	159·0	122·6	2272	3·53	3·65
16	13·2	—	195·0	201	—	1546	3·01	3·11
17	16·1	192·6	211·4	223	209·4	1233	2·61	2·74
18	17·2	191·9	217·1	229	222·6	1143	2·48	2·62
19	21·1	—	209	—	—	906	1·89	—
20	21·8	—	—	217·8	243·4	871	—	1·90
21	24·4	—	184·0	208·0	—	764	1·41	1·59
22	28·3	139	166·4	194·5	252	638	1·06	1·24
23	30·4	—	—	185·5	—	585	—	1·08
24	32·1	—	—	167·0	—	548	—	0·92
25	32·4	95·1	131·1	163·9	232·2	541	0·71	0·89
26	41·1	—	62·1	90·6	—	401	0·25	0·36
27	42·5	27·0	50·3	76·8	160	384	0·19	0·30
28	44·8	15·6	32·8	56·4	146	359	0·12	0·20
29	47·3	8·6	22·1	41·0	130	344	0·074	0·14
30	51·4	2·4	8·9	20·2	—	300	0·027	0·061
31	52·7	—	—	16·0	—	290	—	0·046
32	58·6	0·14	1·07	3·5	30·2	251	0·0027	0·0088

Der Gang der Kurven ist im ganzen derselbe; ein fast geradlinig ansteigender Teil, ein Maximum und ein darauf folgendes Abfallen. Das Maximum ist um so grösser, je höher die Temperatur ist. Die Konzentration des $AlBr_3$ der Lösung, bei welcher das Maximum auftritt, steigt ebenfalls mit der Temperatur, was aus folgender Tabelle ersichtlich ist.

Da Spuren von Feuchtigkeit oft den Wert der elektrischen Leitfähigkeit nichtwässeriger Lösungen beträchtlich beeinflussen, haben wir die Leitfähigkeit von Lösungen gemessen, denen ein Tropfen Wasser

Tabelle 2.

t in Grad	$AlBr_3$ in Prozent	$\varkappa \cdot 10^5$
10	16	193
18	17	217
25	18	230
50	28	252

hinzugefügt wurde. Die elektrische Leitfähigkeit der Lösung nimmt dabei ab, sich schnell mit der Zeit ändernd. In unseren Versuchen aber, deren Ergebnisse in den Tabellen angeführt sind, blieb die elektrische Leitfähigkeit während 3 Tagen konstant.

4. Die Änderung der elektrischen Leitfähigkeit mit der Temperatur.

Die Grenzen für die Untersuchungen der Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur sind durch die Natur der Lösung selbst gegeben. Bei 4° erstarrt die Lösung, bei 130° beginnt sie zu verharzen, wobei schon bei 110° die Leitfähigkeit sich mit der Zeit schnell ändert. Innerhalb der in den folgenden Tabellen verzeichneten Grenzen bleiben dagegen die Leitungen zeitlich unveränderlich, wie durch wiederholte Messungen und durch solche bei auf- und absteigenden Temperaturen festgestellt wurde.

Die Löslichkeit von $AlBr_3$ in $C_6H_5NO_2$ erlaubt Lösungen von 53°/₀ $AlBr_3$ für alle Temperaturen von 5 bis 130° zu erhalten. Aus einer bei 50° gesättigten 58·6°/₀igen $AlBr_3$-Lösung kann man durch schnelles Abkühlen (nicht über 11°) eine übersättigte Lösung erhalten.

Der Charakter der Änderung der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit mit der Temperatur ist für Lösungen verschiedener Konzentration derselbe. Die Kurve, welche diese Temperaturabhängigkeit darstellt, steigt anfangs an, geht durch ein Maximum und nimmt dann ab. Die Kurven für grosse Konzentrationen von $AlBr_3$ sind steiler; für sie tritt das Maximum der Leitfähigkeit bei um so höherer Temperatur auf, je grösser die Konzentration der zu untersuchenden Lösung ist.

Der Temperaturkoeffizient wurde nach folgender Formel berechnet

$$\frac{\varkappa_2 - \varkappa_1}{t_2 - t_1} \cdot \frac{1}{\varkappa_{18^\circ}}.$$

Je grösser die Konzentration der Lösung ist, um so grösser wird der Wert des Temperaturkoeffizienten und um so höher liegt jene Temperatur, bei der der Temperaturkoeffizient sein Vorzeichen ändert. Dieser Gang des Temperaturkoeffizienten hängt in der Hauptsache von

der Viskosität der Lösungen ab. So fliesst bei einer Konzentration von oberhalb 40% $AlBr_3$ die Lösung bei niedrigen Temperaturen (etwa bis zu 18%) sehr langsam aus dem Gefäss aus, während bei Konzentrationen von oberhalb 50%, die Lösung bei 5° beim Umkippen des Gefässes überhaupt nicht abfliesst. Bei einer Temperatur in der Nähe von 70° werden sämtliche Lösungen unabhängig von der Konzentration sehr beweglich.

Tabelle 3.

Temperaturkoeffizienten der elektrischen Leitfähigkeit.

$AlBr_3$ in Prozent	Nr.	t in Grad C	$\varkappa \cdot 10^5$	(Temperatur-koeffizient) $x \cdot 10^2$
5·9	1	10·5	102·9	
	2	20	107·1	0·414
	3	30	105·7	— 0·131
	4	40	102·2	— 0·328
	5	50	96·1	— 0·572
17·23	1	4	174·3	
	2	11	194·8	1·35
	3	18	217·2	1·47
	4	25	229·8	0·83
	5	35	245·4	0·72
	6	45	237·0	— 0·35
	7	50	222·6	— 1·33
32·4	1	6	77·3	
	2	14	112·8	3·93
	3	22	149·8	3·52
	4	30	181·3	3·01
	5	40	214·7	2·55
	6	50	232·3	1·34
	7	60	236·2	0·298
44·84	1	0	5·18	
	2	10	15·60	3·18
	3	20	40·01	7·44
	4	30	74·35	10·5
	5	40	116·4	12·8
	6	50	146·2	9·08
	7	60	177·8	9·63
	8	70	186·8	2·74
	9	80	177·6	— 2·80
58·67	1	5	0·02	
	2	11	0·17	2·34
	3	18	1·07	12·1
	4	25	3·50	32·1
	5	35	12·50	84·1
	6	50	30·2	111·0
	7	64	63·5	222·0
	8	70	73·3	151·0

5. Die molekulare elektrische Leitfähigkeit.

Das spezifische Gewicht wurde bei 18° für sieben verschiedene Konzentrationen mittels des Ostwaldschen Pyknometers bestimmt.

Tabelle 4.
Spezifische Gewichte der Lösungen von $AlBr_3$ in $C_6H_5NO_2$.

Nr.	$AlBr_3$ in Prozent	$D_{4^\circ}^{18^\circ}$
1	1·14	1·217
2	1·60	1·224
3	9·3	1·263
4	16·1	1·344
5	28·3	1·477
6	41·1	1·621
7	52·7	1·748

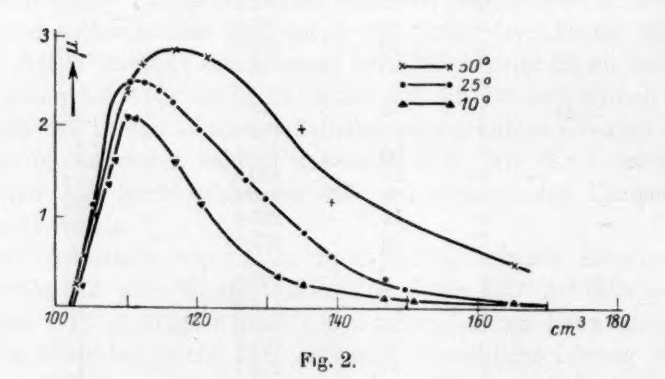


Fig. 2.

Das spezifische Gewicht des reinen Nitrobenzols wurde zu 1·203 angenommen. Oberhalb von 9·3% ist eine lineare Abhängigkeit zwischen dem spezifischen Gewicht und der Zusammensetzung vorhanden.

Wie man es aus der Tabelle 1 ersehen kann, nähert sich die Kurve der molekularen elektrischen Leitfähigkeit, die mit der Verdünnung stetig ansteigt, allmählich zu einem Grenzwert, der in der Nähe von 6 liegt.

Betrachtet man das von uns untersuchte System als eine Lösung von Nitrobenzol in Aluminiumbromid und berechnet man entsprechend die molekulare elektrische Leitfähigkeit, so werden die in der Tabelle 5 angeführten Werte erhalten, die in der Fig. 2 graphisch wiedergegeben sind. Es ist interessant, zu bemerken, dass der rechte

(abfallende) Ast der Kurve in der Fig. 2 mit steigender Temperatur immer weniger steil verläuft. Das ist Folge des Charakters des Temperaturkoeffizienten bei grossen Konzentrationen. Auf diese Weise nähern sich die Kurven oberhalb 50° der Form nach der Kurve für die molekulare elektrische Leitfähigkeit der Lösung von $AlBr_3$ in $C_6H_5NO_2$.

Tabelle 5. Die molekulare elektrische Leitfähigkeit einer Lösung von Nitrobenzol in $AlBr_3$.

Nr.	Verdünnung φ cm³ (18°)	Molekulare Leitfähigkeit μ in Grad		
		10	25	50
1	164	0·00023	0·057	0·50
2	149	—	0·24	—
3	146	0·0035	0·30	—
4	138	0·12	0·57	1·05
5	134	0·21	0·76	1·96
6	131	0·35	1·05	2·09
7	129	—	1·17	—
8	120	1·14	1·96	2·78
9	117	—	1·99	—
10	116	1·58	2·26	2·86
11	114	—	2·36	—
12	112	—	2·44	2·73
13	110	2·10	2·51	2·44
14	109	2·10	2·52	2·29
15	107	1·61	1·71	1·32
16	105	1·08	1·12	1·01
17	103	0·64	0·65	0·54
18	102·3	0·25	0·22	0·20
19	102·0	0·12	0·109	0·111

6. Die Elektrolyse.

Die Elektrolyse wurde in einem mit Gummistopfen versehenen U-förmigen Rohr durchgeführt. Durch die Gummistopfen wurden Aluminiumhäkchen geführt, an die je eine Silberanode und eine Platinkathode aufgehängt wurden. Die Flüssigkeit wurde in das Rohr so eingeführt, dass sie das Aluminium nicht berührte. In den Stromkreis wurde ein Silbervoltameter eingeschaltet. Bei Stromdurchgang rötet sich die Lösung an der Kathode, dann wird sie immer dunkler, schliesslich undurchsichtig. Die schwarze Flüssigkeit, welche sich an der Kathode bildet, trennt sich scharf von der übrigen Lösung, die nur schwach gerötet war, ab. An der Anode bildet sich Silberbromid.

An der Anode scheidet sich Brom, angenähert in Übereinstimmung mit dem Faradayschen Gesetz, aus.

Zusammenfassung.

1. Es wurden die spezifische und molekulare elektrische Leitfähigkeit für Lösungen von Aluminiumbromid in Nitrobenzol im Konzentrationsbereich von 0·27% bis 58·6% bei Temperaturen von 0° bis 80° bestimmt.

2. Die Kurven der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit haben bei allen Temperaturen ein Maximum. Für eine Lösung von 28·3% ist bei 50° $\varkappa = 252 \cdot 10^{-5}$.

3. Die spezifische Leitfähigkeit steigt anfangs mit der Temperatur, erreicht ein Maximum und nimmt dann mit steigender Temperatur ab. Der Temperaturkoeffizient der elektrischen Leitfähigkeit wächst mit der Konzentration.

4. Bei der Elektrolyse scheidet sich an der Anode Brom aus (in annähernder Übereinstimmung mit dem Faradayschen Gesetz); an der Kathode findet Verharzung statt[1]).

---

[1]) Diese Arbeit war schon druckfertig, als wir die Arbeit von Robert Müller (Studien zum elektrochemischen Verhalten des Aluminiums, Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chemie **156**, 56 (1926) zu Gesicht bekommen. Dieser Verfasser untersucht ebenfalls die elektrochemischen Eigenschaften des $AlBr_3$, jedoch in anderen Lösungsmitteln.

Kiew, Physik. Chemisches Laboratorium des Polytechnischen Instituts.
Februar 1927.

Die Löslichkeit von Säuren in Salzlösungen. I.

Von

Erik Larsson.

(Eingegangen am 12. 4. 27.)

Theoretischer Teil.

1. Das Problem über die Verteilung einer Base zwischen zwei Säuren in Lösung, die in grösserer als zur Sättigung der Base hinreichender Menge vorhanden sind, ist von altem Datum. Es ist interessant zu sehen, wie sich unsere heutigen Ansichten über den Zustand in einer solchen Lösung von den Arbeiten Bergmanns über Berthollet und Guldberg-Waage bis Arrhenius entwickelt haben. Dabei dürfen wir nicht die experimentellen Arbeiten von Julius Thomsen und Wilhelm Ostwald vergessen, die ausgeführt wurden, ehe die elektrolytische Dissoziationstheorie aufgestellt worden war. Vom Standpunkte der elektrolytischen Dissoziationstheorie bietet es keine Schwierigkeiten, die Gleichungen aufzustellen, nach denen die verschiedenen Ionen- und Molekelkonzentrationen einer solchen Lösung zu berechnen sind. Die Schwierigkeiten treten zuerst auf, wenn man die Gleichungen auflösen will. Daher pflegt man einige vereinfachende Annahmen zu machen[1]). Eine vollständige Behandlung des Problems finden wir bei A. Thiel und H. Roemer[2]). J. M. Lovén[3]) hat gezeigt, dass man leicht die verschiedenen Ionen- und Molekelkonzentrationen der Lösung berechnen kann, wenn man annimmt, dass die Salze vollständig dissoziiert sind und wenn man die Gleichungen in geeigneter Weise auflöst.

2. Die Behandlung des Problems wird etwas komplizierter, wenn eine der beiden um die Base konkurrierenden Säuren so schwerlöslich ist, dass sie als feste Phase vorkommt. Ein solches System kann in verschiedener Weise entstehen. Man kann die Lösung des Salzes der leichter löslichen Säure mit der schwerlöslichen Säure schütteln, bis die Lösung mit dieser gesättigt ist; oder man kann die Lösung des Salzes der schwerlöslichen Säure mit der leichter löslichen Säure ver-

---

[1]) Siehe z. B. Nernst, Theoretische Chemie.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **61**, 114 (1908).

[3]) Svensk kemisk tidskrift **33**, 92 (1918).

setzen, da ein Teil der schwerlöslichen Säure ausfällt, wenn die Bedingungen dafür erfüllt sind. In beiden Fällen erhält man beim Gleichgewicht zwischen der Lösung und der festen Phase eine Lösung mit einer Titrationsazidität, die in gewöhnlicher Weise durch Titration mit Alkali und einem geeigneten Indikator bestimmt werden kann. Diese Titrationsazidität entspricht der Löslichkeit der schwerlöslichen Säure in der Lösung des Salzes der anderen Säure. Im allgemeinen wird diese Löslichkeit grösser sein, je grösser die Salzkonzentration ist.

Für die theoretische Berechnung der Ionen- und Molekelkonzentrationen und damit der Titrationsazidität einer Salzlösung, die mit einer schwerlöslichen Säure gesättigt ist, haben wir zuerst die Dissoziationsgleichungen der vorkommenden Elektrolyten, die stöchiometrischen Gleichungen und die Bedingung der Elektroneutralität. Dazu kommt noch eine Gleichung, die das Gleichgewicht zwischen den beiden Phasen des Systems regelt. Nach W. Nernst muss die Konzentration der undissoziierten Säuremolekeln der schwerlöslichen Säure in der Salzlösung ebensogross wie in reinem Wasser sein. Diese Konzentration kann berechnet werden, wenn man die Löslichkeit der Säure in reinem Wasser und die Dissoziationskonstante kennt. Statt mit von den anwesenden Stoffen unabhängiger Konzentration der undissoziierten Molekeln der schwerlöslichen Säure zu rechnen, kann man das Produkt von der Wasserstoffionenkonzentration der Lösung und der Konzentration der Anionen dieser Säure, das Löslichkeitsprodukt der Säure, konstant setzen.

Nach diesen Prinzipien haben A. A. Noyes und E. Chappin[1]) die Löslichkeit einer schwerlöslichen einbasischen Säure in der Lösung des Salzes einer anderen einbasischen Säure berechnet. Sie erhielten eine Gleichung vom dritten Grade, deren Lösung mühsam ist, da sie nur in seltenen Fällen als eine Gleichung vom zweiten Grade aufgelöst werden kann. Noyes und Chappin berücksichtigten die unvollständige Dissoziation der Salze, fanden aber, dass man wenigstens für die Löslichkeiten der Benzoesäure in verdünnten Natriumacetat- und Natriumformiatlösungen zu etwa demselben Resultat kommt, wenn man vollständige Dissoziation der Salze annimmt.

3. J. M. Lovén hat, zuerst im Herbst 1917 in einem Vortrag in „Kemiska Föreningen i Lund", dann in seinen Vorlesungen im Frühjahr 1918, eine Berechnungsweise angegeben, die viel leichter zum Ziele führt als die von Noyes und Chappin. Die folgende Darstellung ist in der Hauptsache seinen Vorlesungen entnommen.

1) Zeitschr. f. physik. Chemie **27**, 442 (1898); Journ. Amer. Chem. Soc. **20**, 751 (1898); siehe auch Th. Paul, Zeitschr. f. physik. Chemie **14**, 105 (1894).

Die Aufgabe ist, die Löslichkeit einer schwerlöslichen einbasischen Säure HB in der Salzlösung MA einer leichtlöslichen einbasischen Säure HA zu berechnen. Ich werde die folgenden Bezeichnungen verwenden:

K_1 : die Dissoziationskonstante der Säure HA.

K_B : die Dissoziationskonstante der Säure HB.

a : die Konzentration des Salzes MA (in Mol/Liter).

b : die Konzentration des undissoziierten Teils der schwerlöslichen Säure HB in gesättigter Lösung.

$L = bK_B$: das Löslichkeitsprodukt der Säure HB.

l : die Löslichkeit der Säure HB in der Salzlösung.

Wenn wir annehmen, dass die Salze vollständig elektrolytisch dissoziiert sind, haben wir in der Lösung die folgenden Ionen- und Molekelkonzentrationen:

$$[H^\cdot] = y \qquad [B'] = a + y - x$$
$$[M^\cdot] = a \qquad [HA] = a - x$$
$$[A'] = x \qquad [HB] = b.$$

Für das Gleichgewicht zwischen diesen gelten die beiden Massenwirkungsgleichungen:

$$\frac{y \cdot x}{a - x} = K_1, \tag{1}$$

$$y(a + y - x) = bK_B = L. \tag{2}$$

Die Löslichkeit l wird

$$l = a + b + y - x. \tag{3}$$

Die Löslichkeit kann man auch mit dem folgenden von Lovén nicht verwendeten Ausdruck berechnen:

$$l = b + \frac{bK_B}{y} = L\left(\frac{1}{K_B} + \frac{1}{y}\right). \tag{4}$$

Aus (1) löst Lovén zuerst x als Funktion von y:

$$x = \frac{aK_1}{y + K_1}. \tag{5}$$

Durch Substitution von x in (2) und nach einiger Umformung erhält man:

$$y^2(a + y + K_1) - bK_By = bK_1K_B \tag{6}$$

oder

$$y^2(a + y + K_1) - Ly = LK_1. \tag{7}$$

Diese Gleichung ist sehr leicht zu lösen, indem man fast immer in erster Annäherung y neben a vernachlässigen kann. Dadurch erhält man eine Gleichung des zweiten Grades, die einen ersten Wert y_1 für

die Wasserstoffionenkonzentration gibt. Wenn die eingeführte Näherung nicht zulässig ist, bildet man mit diesem Wert für y eine neue Gleichung:

$$y^2(a + y_1 + K_1) - Ly = LK_1. \tag{8}$$

Diese Gleichung gibt einen zweiten Wert für die Wasserstoffionenkonzentration, mit dem man in derselben Weise verfahren kann, bis man die richtige Wurzel der Gleichung (7) gefunden hat. Nachdem y berechnet ist, bietet es ja dann keine Schwierigkeiten, die übrigen Ionen- und Molekelkonzentrationen, sowie die gesuchte Löslichkeit zu berechnen. Ganz natürlich muss man nach dieser Berechnungsweise dieselbe Löslichkeit erhalten, die man nach Noyes und Chappin berechnet, wenn man vollständige Dissoziation der Salze annimmt.

4. Die experimentelle Prüfung der Theorie ist zuerst von Noyes und Chappin[1]) ausgeführt worden. Diese beiden Verfasser haben die Löslichkeiten der Benzoesäure in Natriumacetat- und Natriumformiatlösungen bestimmt und gezeigt, dass sie gut mit der theoretisch berechneten Löslichkeit stimmten. Die verwendeten Salzlösungen waren etwa 0·01 bis 0·04-molar bezüglich Salz. J. C. Philip[2]) und J. C. Philip und F. B. Garner[3]) haben eine ähnliche Untersuchung an einer grösseren Anzahl Säuren ausgeführt. In ihren Untersuchungen waren die Salzlösungen bis etwa 0·1-molar. Auch hier wurde die Theorie bestätigt.

5. Auf Anregung von Prof. J. M. Lovén habe ich während 1918 und 1919 einige Bestimmungen von den Löslichkeiten einiger schwerlöslichen Säuren in den verdünnten Lösungen von Natriumsalzen anderer Säuren ausgeführt. Das Resultat dieser Untersuchung geht aus den Tabellen 1 bis 6 hervor. Die berechneten Löslichkeiten sind nach den Gleichungen (4) und (6) ermittelt. Für die Säuren wurden die folgenden Dissoziationskonstanten[4]) verwendet:

Essigsäure	$K_1 = 1{\cdot}86 \cdot 10^{-5}$
Ameisensäure . . .	$K_1 = 2{\cdot}14 \cdot 10^{-4}$
Monochloressigsäure.	$K_1 = 1{\cdot}55 \cdot 10^{-3}$
Benzoesäure	$K_B = 6{\cdot}6 \cdot 10^{-5}$
Zimtsäure	$K_B = 3{\cdot}8 \cdot 10^{-5}$
Hippursäure	$K_B = 2{\cdot}2 \cdot 10^{-4}$
o-Nitrobenzoesäure .	$K_B = 6{\cdot}3 \cdot 10^{-3}$
Benzilsäure	$K_B = 9{\cdot}2 \cdot 10^{-3}$
Salicylsäure	$K_B = 1{\cdot}1 \cdot 10^{-3}$.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **27**, 442 (1898); Journ. Amer. Chem. Soc. **20**, 751 (1898).
[2]) Journ. Chem. Soc. **87**, 987 (1905).
[3]) Journ. Chem. Soc. **95**, 1466 (1909).
[4]) Landolt-Börnsteins Tabellen. Berlin 1923.

Wie aus den Tabellen ersichtlich ist, die im experimentellen Teil, S. 244 bis 245, wiedergegeben sind, stimmen die berechneten und gefundenen Löslichkeiten sehr gut miteinander überein. Die vorhandenen Differenzen dürften auf Unsicherheiten in den Löslichkeitsbestimmungen und in den verwendeten Säuredissoziationskonstanten beruhen.

6. In dieser Untersuchung war die höchste verwendete Salzkonzentration im allgemeinen nur 0·1-molar, in einem Falle 0·12-molar bezüglich Salz. In der letzten Zeit habe ich aber die Untersuchung auf noch höhere Salzkonzentrationen, und zwar bis 1-molare Salzlösungen ausgedehnt. Die Untersuchung ist aber bis jetzt nur an der Benzoesäure ausgeführt. Die Löslichkeit dieser Säure wurde in Lösungen von Salzen der Essigsäure, Ameisensäure und Monochloressigsäure bestimmt. Die gefundenen Löslichkeiten sind in den Tabellen 7 bis 9 zusammengestellt. In der letzten Kolumne dieser Tabellen stehen die nach den Gleichungen (4) und (7) berechneten Löslichkeiten. Wir sehen, dass diese gut mit den gefundenen Löslichkeiten übereinstimmen, ein Resultat, das im voraus kaum zu erwarten wäre, da unsere Gleichungen, streng genommen, nur für unendlich verdünnte Lösungen gültig sind.

Bei den Berechnungen von den Löslichkeiten in den Tabellen 7 bis 9, S. 247, habe ich für die Säuren die folgenden Dissoziationskonstanten bei 18° verwendet:

Essigsäure . . . . . $K_1 = 1{\cdot}68 \cdot 10^{-5}$
Ameisensäure . . . $K_1 = 1{\cdot}80 \cdot 10^{-4}$
Monochloressigsäure. $K_1 = 1{\cdot}51 \cdot 10^{-3}$
Benzoesäure . . . . $K_B = 5{\cdot}9 \cdot 10^{-5}$.

Die Dissoziationskonstante der Essigsäure ist die von E. Schreiner[1]) aus den Wasserstoffionenaktivitäten in Essigsäure-Natriumacetatlösungen berechnete. Die Dissoziationskonstanten der drei anderen Säuren habe ich aus den Leitfähigkeiten ihrer Lösungen berechnet. Diese Berechnungen wurden unter Berücksichtigung der interionischen Kräfte durchgeführt. Der ausführliche Bericht über diese Berechnungen wird in anderem Zusammenhange veröffentlicht werden.

7. Unsere Gleichungen gelten nur, wenn die Lösungen so verdünnt sind, dass wir in den Massenwirkungsgleichungen (1) und (2) mit Konzentrationen rechnen dürfen. Für eine Dissoziation $AB \rightleftarrows A + B$ ist $a_A \cdot a_B = K a_{AB}$ ein bei allen Konzentrationen richtiger Ausdruck für das Gleichgewicht. Hier sind a_A, a_B und a_{AB} die Aktivitäten von A, B und AB. Die Aktivität eines Ions oder eines Molekels ist gleich

[1]) Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chemie **115**, 181 (1921).

dem Produkt von seiner Konzentration und dem Aktivitätskoeffizienten. Den Aktivitätskoeffizienten hat man zweckmässig so zu wählen, dass er bei unendlicher Verdünnung gleich Eins wird. Wären keine Kräfte irgendeiner Art zwischen den Ionen und den Molekeln in einer Lösung vorhanden, würden die Aktivitätskoeffizienten sowohl von Ionen wie von Molekeln gleich Eins sein.

Der Aktivitätskoeffizient f_i eines beliebigen Ions oder Molekels ist definiert durch

$$A = kT \ln \frac{c}{c_1} + kT \ln f_i, \tag{9}$$

wo A die Arbeit ist, die gewonnen werden kann, wenn man das betreffende Ion oder Molekel von der Lösung mit der Konzentration c in eine unendlich verdünnte Lösung von der Konzentration c_1 führt. k ist Boltzmanns Konstante, T die absolute Temperatur. Einen Ausdruck für diese Arbeit kann man bei Ionen in folgender Weise erhalten. Man entladet zuerst das Ion bei der höheren Konzentration. Das so erhaltene „entladene Ion" wird dann in die verdünnte Lösung übergeführt, wo es wieder aufgeladen wird. Die Arbeit, die bei der Entladung und Aufladung des Ions gewonnen wird, ist nach Debye und Hückel[1]):

$$A_1 = -\frac{\varepsilon^2 z_i^2}{2D} \cdot \frac{\varkappa}{1 + \varkappa a}; \quad \varkappa^2 = \frac{4\pi \varepsilon^2}{DkT} \sum n_j \cdot z_j^2. \tag{10}$$

(ε Elementarquantum, D Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels, k Boltzmanns Konstante, n_j Zahl pro cm³ und z_j Valenz der Ionen der j-ten Art, a ein Mittelwert für den Durchmesser der anwesenden Ionen, z_i ist die Wertigkeit des herausgegriffenen Ions.)

Die Überführungsarbeit des entladenen Ions wäre

$$A_2' = kT \ln \frac{c}{c_1}, \tag{11}$$

wenn die entladenen Ionen keine Einwirkung von der Umgebung erfuhren. Da diese Bedingung kaum erfüllt ist, so schreiben wir statt (11)

$$A_2 = kT \ln \frac{c}{c_1} + kT \ln f_2, \tag{12}$$

wo f_2 als der Aktivitätskoeffizient des entladenen Ions betrachtet werden muss. Da $A = A_1 + A_2$ ist, haben wir

$$kT \ln \frac{c}{c_1} + kT \ln f_i = -\frac{\varepsilon^2 z_i^2}{2D} \cdot \frac{\varkappa}{1 + \varkappa a} + kT \ln \frac{c}{c_1} + kT \ln f_2 \tag{13}$$

---

[1]) Physik. Zeitschr. **24**, 193 (1923); **25**, 99 (1924).

oder
$$\ln f_i = -\frac{\varepsilon^2 z_i^2}{2DkT} \cdot \frac{\varkappa}{1+\varkappa a} + \ln f_2. \tag{14}$$

Nach diesen Betrachtungen setzt sich somit $\log f_i$ eines Ions aus zwei Teilen zusammen:
$$\log f_i = \log f_1 + \log f_2, \tag{15}$$
von denen der eine Teil $\log f_1$ von den Ladungen der Ionen herrührt. f_1 ist der Aktivitätskoeffizient, den man nach Debye und Hückel[1]) berechnet. Bei höheren Ionenkonzentrationen hat man in f_1 die von Hückel[2]) studierte Einwirkung der Änderung der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels durch die Ionen zu berücksichtigen. In f_1 wollen wir noch die von Bjerrum[3]) untersuchte Ionenassoziation mitnehmen.

Der Teil f_1 ist vergleichbar mit dem Aktivitätskoeffizienten eines neutralen Molekels. Diese beiden Aktivitätskoeffizienten beruhen auf denselben Ursachen. Der Aktivitätskoeffizient von neutralen Molekülen in konzentrierten Elektrolytlösungen ist von Linderström-Lang[4]) studiert. Aus seiner Arbeit ist ersichtlich, wie viel diese Aktivitätskoeffizienten von Eins abweichen können, auch in ziemlich verdünnten Lösungen. Er hat gefunden, dass einige Salze den Aktivitätskoeffizienten eines Molekels grösser als Eins machen können, während andere Salze die entgegengesetzte Wirkung haben. Die Grösse des Aktivitätskoeffizienten eines Moleküls oder des oben genannten entladenen Ions kann zur Zeit nicht im voraus berechnet werden. Ich werde im folgenden versuchen, damit zu rechnen, dass die Aktivitätskoeffizienten von einer Säuremolekel und von dem entsprechenden entladenen Ion gleich gross sind.

8. Nach dem oben Gesagten haben wir für die Aktivitätskoeffizienten f_H, f_A und f_{HA} der Ionen und Molekeln einer einbasischen Säure HA
$$\left.\begin{aligned} \log f_H &= (\log f_H)_1 + (\log f_H)_2 \\ \log f_A &= (\log f_A)_1 + (\log f_A)_2 \\ \log f_{HA} &= (\log f_A)_2. \end{aligned}\right\} \tag{16}$$

Für eine andere Säure HB haben wir die enstprechenden Gleichungen:
$$\left.\begin{aligned} \log f_H &= (\log f_H)_1 + (\log f_H)_2 \\ \log f_B &= (\log f_B) + (\log f_B)_2 \\ \log f_{HB} &= (\log f_B)_2. \end{aligned}\right\} \tag{17}$$

---

1) Physik. Zeitschr. **24**, 193 (1923).
2) Physik. Zeitschr. **26**, 93 (1925).
3) Det kgl. Videnskabers Selskab, Math.-fys. Meddelelser **7**, 9 (1926).
4) Compt. rend. des trav. du Lab. Carlsberg, Kopenhagen **15**, Nr. 4 (1924).

Da nach Debye-Hückel $(\log f_A)_1$ und $(\log f_B)_1$ in derselben Lösung gleich sind, folgt aus diesen Gleichungen

$$\frac{f_H \cdot f_A}{f_{HA}} = \frac{f_H \cdot f_B}{f_{HB}} = \varphi. \tag{18}$$

Dies würde also bedeuten, dass die Dissoziationskonstanten im klassischen Sinne für zwei Säuren sich beim Elektrolytzusatz gleich viel verändern.

9. Wir wollen nun diese Betrachtungen auf die Berechnung der Löslichkeit einer schwerlöslichen Säure in der Lösung des Salzes einer anderen einbasischen Säure verwenden. Wir haben zuerst in unseren Gleichungen (1) bis (8) alle K_1 gegen $\frac{K_1 \cdot f_{HA}}{f_H \cdot f_A}$ zu vertauschen. Da die Lösungen mit der Säure HB gesättigt sind, haben wir nicht länger das Löslichkeitsprodukt, sondern das Aktivitätsprodukt der Säure als unabhängig von den anwesenden Stoffen zu setzen. Wir haben daher in unseren Gleichungen L gegen $\frac{L}{f_H \cdot f_B}$ zu vertauschen. Mit Benutzung von (18) erhalten wir statt (4) und (7):

$$l = \frac{L}{f_{HB}}\left[\frac{1}{K_B} + \frac{1}{y\varphi}\right], \tag{19}$$

$$(y\varphi)^2\left(a + y + \frac{K_1}{\varphi}\right) - \frac{L}{f_{HB}}\,y\varphi = \frac{LK_1}{f_{HB}}\,. \tag{20}$$

Aus diesen beiden Gleichungen ersehen wir, dass die Einführung von Aktivitäten statt Konzentrationen in die Massenwirkungsgleichungen nichts bedeutet, sofern f_{HB} gleich Eins ist. Diese Bedingung ist immer in verdünnten Lösungen erfüllt. Aus der guten Übereinstimmung zwischen den gefundenen und den berechneten Löslichkeiten in den Tabellen 7 bis 9 müssen wir aber schliessen, dass diese Bedingung auch in den konzentrierteren Lösungen erfüllt ist. Dies könnte man entweder so erklären, dass in den untersuchten Lösungen die Ionen keine Einwirkung auf den Aktivitätskoeffizienten der undissoziierten Säuremolekeln haben, oder, was wahrscheinlicher ist, dass einige Ionen f_{HB} grösser als Eins machen, während andere Ionen f_{HB} in gleichem Masse kleiner als Eins machen. In dieser Weise wäre da zu erklären, warum die Löslichkeit der Benzoesäure in einer molaren Kochsalzlösung kleiner als in reinem Wasser ist, während sie in einer molaren Natriumbenzoatlösung grösser ist (Tabelle 10).

10. Theoretisch erhält man für die Löslichkeit einer schwerlöslichen Säure in einer a-molaren Kochsalzlösung den Ausdruck

$$l = \sqrt{\frac{L}{f_H \cdot f_B}} + \frac{L}{K_B f_{HB}} \cdot \qquad (21)$$

Das erste Glied in (21) bedeutet eine höhere Löslichkeit der Säure in der Salzlösung als in reinem Wasser. Das zweite Glied bedingt eine Verminderung der Löslichkeit beim Salzzusatz, wenn f_{HB} grösser als Eins ist. Wenn die schwerlösliche Säure einen genügend kleinen L-Wert hat, wird das erste Glied nicht viel für die Löslichkeit bedeuten. Für Benzoesäure ist das erste Glied nur etwa 0·001 Mol/Liter, während das zweite Glied etwa 0·021 Mol/Liter ist. Die von mir in Tabelle 10 (S. 247) bei 18° sowie von Hoffmann und Langbeck[1]) bei 25° gefundene Verminderung der Löslichkeit dieser Säure in Gegenwart von Natriumchlorid ist fast ausschliesslich auf f_{HB} zurückzuführen. H. N. K. Rördam[2]) hat aus eigenen und aus Hoffmanns und Langbecks Messungen f_{HB} einiger Säuren in verschiedenen Salzlösungen berechnet.

11. Für die Löslichkeit einer Säure HB in der Salzlösung NaB von der nicht zu kleinen Konzentration a erhält man den Ausdruck:

$$l = \frac{L}{a f_H f_B} + \frac{L}{K_B f_{HB}} \cdot \qquad (22)$$

Bei Benzoesäure ist das erste Glied zu vernachlässigen, wenn die Salzkonzentration nicht zu klein ist. Die in Tabelle 10 gefundene Erhöhung der Löslichkeit dieser Säure in Gegenwart von Natriumbenzoat kann nur erklärt werden, wenn man annimmt, dass f_{HB} kleiner als Eins wird. Natriumbenzoat hat somit eine löslichkeitserhöhende Wirkung auf die Benzoesäuremolekeln, während Natriumchlorid eine aussalzende Wirkung hat.

12. Die vorhergehend gegebene Behandlung der Löslichkeit einer schwerlöslichen einbasischen Säure in der Lösung des Salzes einer anderen Säure bezieht sich nur auf den Fall, wo die beiden Säuren einbasisch sind. Ist die schwerlösliche Säure mehrbasisch, die leichtlösliche Säure einbasisch, können wir die Löslichkeit nach denselben Gleichungen berechnen, indem wir die Dissoziation der mehrbasischen Säure in Ionen von höherer Wertigkeit als Eins vernachlässigen können. Ist dagegen die schwerlösliche Säure einbasisch und die leichtlösliche Säure mehrbasisch, so wird die theoretische Berechnung der Löslichkeit schwieriger, wenigstens wenn sie genau sein soll. Am leichtesten kann die Berechnung so ausgeführt werden, dass zuerst die Wasser-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **51**, 385 (1905).
[2]) Studies on activity, Kopenhagen 1925.

stoffionenkonzentration der Lösung berechnet wird und dann die Löslichkeit nach Formel (4).

In einer Lösung einer n-basischen Säure H_nA mit den n-Dissoziationskonstanten $K_1, K_2, \ldots K_n$ haben wir die folgenden Ausdrücke für die Konzentrationen der Ionen und Molekeln:

$$\left.\begin{aligned} [HA] &= \frac{y}{K_n}[A] \\ [H_2A] &= \frac{y^2}{K_{n-1}K_n}\cdot[A] \\ &\cdots\cdots\cdots\cdots \\ [H_nA] &= \frac{y^n}{K_1K_2\ldots K_n}\cdot[A], \end{aligned}\right\} \quad (23)$$

wo y wie gewöhnlich die Wasserstoffionenkonzentration ist. Ist die gesamte Konzentration der mehrbasischen Säure a, gilt

$$[A]\left(1+\frac{y}{K_n}+\frac{y^2}{K_{n-1}K_n}+\cdots\frac{y^n}{K_1K_2\ldots K_n}\right)=a. \quad (24)$$

Die Bedingung der Elektroneutralität gibt

$$[A]\left(n+\frac{(n-1)\,y}{K_n}+\frac{(n-2)\,y^2}{K_{n-1}K_n}+\cdots+\frac{y^{n-1}}{K_2\ldots K_{n-1}}\right)=c+y-\frac{L}{y}, \quad (25)$$

wo c die Äquivalentkonzentration der Kationen des Salzes ist. Durch Elimination von $[A]$ zwischen diesen beiden Gleichungen erhält man eine Gleichung von der Form

$$a_{n+2}y^{n+2}+a_{n+1}y^{n+1}+\cdots+a_2y^2+a_1y+a_0=0. \quad (26)$$

Diese Gleichung hat somit eine Gradzahl, die um zwei grösser als die Basizität der Säure ist. Die Koefffzienten $a_0, a_1, a_2 \ldots a_{n+2}$ haben bei $n = 1$, 2 und 3 die folgenden Werte:

	$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$
$a_0 =$	$-LK_1$	$-LK_1K_2$	$-LK_1K_2K_3$
$a_1 =$	$(c-a)K_1-L$	$(c-2a)K_1K_2-LK_1$	$(c-3a)K_1K_2K_3-LK_1K_2$
$a_2 =$	$c+K_1$	$(c-a)K_1-L+K_1K_2$	$(c-2a)K_1K_2-LK_1+K_1K_2K_3$
$a_3 =$	1	$c+K_1$	$(c-a)K_1-L+K_1K_2$
$a_4 =$	0	1	$c+K_1$
$a_5 =$	0	0	1

(27)

Die exakte Lösung der Gleichung (26) ist im allgemeinen mühsam. Jedoch ist es in vielen Fällen möglich, einige von den Gliedern zu vernachlässigen. Für die Berechnung der Löslichkeit einer einbasischen Säure in einer a-molaren Lösung des Salzes $Na_2A\,(c=2a)$ einer zweibasischen Säure haben wir die Wasserstoffionenkonzentration nach

$$y^4 + (2a + K_1)\,y^3 + (aK_1 + K_1K_2 - L)\,y^2 - LK_1y = LK_1K_2 \quad (28)$$

zu berechnen. Wenn aber die schwerlösliche Säure nicht zu löslich und zu stark ist, so können wir mit guter Annäherung die Konzentration der undissoziierten Säuremolekeln H_2A gleich Null setzen, d. h. K_1 als unendlich gross betrachten. Wir erhalten demnach die Gleichung

$$y^2(a + y + K_2) - Ly = LK_2, \quad (29)$$

die wie die Gleichung (7) aufgelöst werden kann.

13. Die Gleichungen (24) bis (28) gelten wieder exakt nur bei unendlicher Verdünnung. Bei grösseren Konzentrationen hat man die Aktivitätskoeffizienten der Ionen einzuführen. Wir sahen, dass bei einbasischen Säuren dieselbe Löslichkeit erhalten wurde, ob mit oder ohne den Aktivitätskoeffizienten gerechnet wurde. Eine einfache Überlegung zeigt, dass dies nicht länger gilt, wenn die leichtlösliche Säure mehrbasisch ist. Es liegen jedoch keine prinzipiellen Schwierigkeiten vor, die Aktivitätskorrektionen anzubringen.

14. Wir haben gesehen, wie es möglich ist, die Löslichkeit einer Säure in der Lösung des Salzes einer anderen Säure zu berechnen, wenn man die Dissoziationskonstanten der Säuren kennt. Umgekehrt ist es möglich, eine von den Dissoziationskonstanten zu berechnen, wenn die Löslichkeit bekannt ist. Ich werde nicht hier die exakten Formeln anführen, nach denen man solche Berechnungen auszuführen hat. Ich werde nur darauf hinweisen, dass u. a. J. Sand[1]) und E. Bauer[2]) die Dissoziationskonstanten einbasischer Säuren und E. Larsson[3]) die zweiten Dissoziationskonstanten zweibasischer Säuren in dieser Weise bestimmt haben.

Experimenteller Teil.

a) Die ältere Untersuchung.

15. Die ältere Untersuchung von 1918 bis 1919 wurde bei 25·0° ± 0·1° ausgeführt. Kolben von Jenaglas wurden mit der Salzlösung und der festen Säure in Überschuss beschickt und im Thermostat bei der genannten Temperatur aufbewahrt. Da keine geeignete Schüttelvorrichtung zu meiner Verfügung stand, wurden die Kolben von Zeit zu Zeit mit der Hand kräftig umgeschüttelt. In Zwischenräumen von etwa 24 Stunden wurde eine bekannte filtrierte Menge der Lösung herausgenommen und titriert. Die Titration wurde mit einer etwa

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **48**, 610 (1904).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **56**, 215 (1906).
[3]) Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chemie **155**, 247 (1926).

0·05 norm. Barytlauge ausgeführt. Als Indikator wurde Phenolphthalein verwendet. Wenn die Titrationsazidität einen konstanten Wert erreicht hatte, wurde der Versuch abgebrochen. Die gefundenen Löslichkeiten sind in den Tabellen 1 bis 6 zusammengestellt. Jede Löslichkeit ist das Mittel von mindestens zwei voneinander unabhängigen Bestimmungen, die höchstens um 1% voneinander abwichen.

Tabelle 1. Benzoesäure.

Salzlösung	Löslichkeit bei 25·0° in Mol/Liter	
	gefunden	berechnet
Wasser	0·0278	—
0·0493 norm. *Na*-Acetat . . .	0·0605	0·0619
0·0985 norm. *Na*-Acetat . . .	0·0846	0·0857

Tabelle 2. Zimtsäure.

Salzlösung	Löslichkeit bei 25·0° in Mol/Liter	
	gefunden	berechnet
Wasser	0·00334	—
0·025 norm. *Na*-Acetat . . .	0·0127	0·0127
0·0500 norm. *Na*-Acetat . . .	0·0176	0·0177
0·1000 norm. *Na*-Acetat . . .	0·0242	0·0246

Tabelle 3. Hippursäure.

Salzlösung	Löslichkeit bei 25·0° in Mol/Liter	
	gefunden	berechnet
Wasser	0·02095	—
0·0500 norm. *Na*-Acetat . . .	0·0631	0·0611
0·1000 norm. *Na*-Acetat . . .	0·0969	0·0940
0·0500 norm. *Na*-Formiat . .	0·0429	0·0420
0·1000 norm. *Na*-Formiat .	0·0560	0·0545
0·0500 norm. *Na*-Chloracetat .	0·0301	0·0296
0·1000 norm. *Na*-Chloracetat .	0·0351	0·0343

Tabelle 4. *o*-Nitrobenzoesäure.

Salzlösung	Löslichkeit bei 25·0° in Mol/Liter	
	gefunden	berechnet
Wasser	0·0443	—
0·1200 norm. *Na*-Chloracetat .	0·1099	0·1095

Tabelle 5. Benzilsäure.

Salzlösung	Löslichkeit bei 25·0° in Mol/Liter	
	gefunden	berechnet
Wasser	0·00619	—
0·0500 norm. *Na*-Formiat . .	0·0258	0·0262
0·1000 norm. *Na*-Formiat . .	0·0378	0·0380

Tabelle 6. Salicylsäure.

Salzlösung	Löslichkeit bei 25·0° in Mol/Liter	
	gefunden	berechnet
Wasser	0·01601	—
0·0500 norm. *Na*-Acetat . . .	0·0600	0·0600
0·1000 norm. *Na*-Acetat . . .	0·1020	0·1040
0·0500 norm. *Na*-Formiat . .	0·0459	0·0455
0·1000 norm. *Na*-Formiat . .	0·0676	0·0664
0·0500 norm. *Na*-Chloracetat .	0·0300	0·0297
0·1000 norm. *Na*-Chloracetat .	0·0386	0·0380

Die verwendeten Salzlösungen waren Lösungen von den Natriumsalzen der Essigsäure, Ameisensäure oder Monochloressigsäure. Diese Salzlösungen wurden durch Verdünnung einer etwa 0·1 mol. Lösung erhalten. Diese Stammlösungen waren bei Natriumacetat und Natriumformiat durch Auflösen der Salze dargestellt. Die Monochloracetatlösung war durch Neutralisation von Monochloressigsäure mit kohlensäurefreier Natronlauge erhalten. Die Salzlösungen wurden auf ihre Konzentrationen durch Natriumbestimmungen kontrolliert.

Das zur Darstellung der Natriumacetatlösungen verwendete Salz war ein Salz von unbekannter Herkunft, das dreimal aus Wasser umkristallisiert wurde. Das Natriumformiat wurde aus Säure und Natronlauge dargestellt und durch Umkristallisation gereinigt. Die Monochloressigsäure war von Kahlbaum bezogen.

Die verwendeten schwerlöslichen Säuren hatten den folgenden Ursprung. Zimtsäure, Hippursäure und Salicylsäure waren Kahlbaums Präparate. Benzoesäure wurde durch Hydrolyse von natürlicher Hippursäure dargestellt. Die Säure wurde mit Wasserdampf destilliert. Benzilsäure wurde durch Schmelzen von Benzil mit Kali dargestellt[1]). Die erhaltene Rohsäure wurde in Wasser suspendiert.

[1]) Staudinger, Ann. d. Chemie **356**, 71 (1907).

Die Suspension wurde mit Wasserdampf behandelt, bis die bei dem Schmelzen gebildete Benzoesäure entfernt worden war. *o*-Nitrobenzoesäure wurde durch Oxydation von *o*-Nitrotoluol (Kahlbaum) dargestellt[1]. Sämtliche Säuren wurden aus Wasser umkristallisiert, bis sie konstante Löslichkeiten zeigten.

b) Die neuere Untersuchung.

16. Diese Untersuchung wurde bei 18·0° ± 0·05° ausgeführt, und zwar in Flaschen mit Glasstopfen. Über den Stopfen wurden Gummikappen gestülpert und die Flaschen mit Metallklammern an eine in dem Thermostaten eingebauten Metallachse montiert, die rotiert wurde. Die Löslichkeiten wurden wie vorher ermittelt. Zur Darstellung der Salzlösungen dienten etwa 1 mol. Stammlösungen. Diese wurden wie vorher dargestellt. Das verwendete Natriumacetat war Kahlbaums „Natriumacetat zur Analyse", das einmal umkristallisiert wurde. Die zur Darstellung der Monochloracetatlösung angewandte Monochloressigsäure war Kahlbaums Präparat, das einmal destilliert worden war und in einem Temperaturintervall von 0·5° überdestillierte.

Natriumchlorid: „Merck zur Analyse", geglüht. Die Natriumbenzoatlösung wurde durch Neutralisation von Benzoesäure mit kohlensäurefreier Natronlauge dargestellt. Die verwendete Benzoesäure hatte denselben Ursprung, wie die in der älteren Untersuchung verwendete Säure.

Die erhaltenen Löslichkeiten der Benzoesäure in den verschiedenen Salzlösungen sind in den Tabellen 7 bis 10 zusammengestellt. Jede Löslichkeit ist ein Mittel von mindestens zwei voneinander unabhängigen Bestimmungen, die nicht mehr als etwa 0·5 % voneinander abwichen. In dieser Untersuchung habe ich auch versucht, das Lösungsgleichgewicht von oben zu erreichen, indem eine bei höherer Temperatur gesättigte Salzlösung rotiert wurde. Es zeigte sich aber, dass die Gleichgewichtseinstellung in diesem Falle viel längere Zeit erforderte, als wenn man von unten kam. So brauchte eine 1 mol. Natriumacetatlösung zur Sättigung nur zwei Tage, wenn man von einer untersättigten Lösung ausging, während das Gleichgewicht erst nach fünf Tagen erreicht wurde, wenn eine bei 50° gesättigte Lösung Ausgangslösung war. In beiden Fällen wurde dieselbe Titrationsazidität der Lösung beim Gleichgewicht erreicht. Alle Löslichkeiten in den Tabellen 7 bis 10 sind daher von unten her erreicht.

[1] Vanino, Handbuch d. präp. Chemie II, 531 (1914).

Tabelle 7. Die Löslichkeit von Benzoesäure in Lösungen von Natriumacetat bei 18·0°.

a	Löslichkeit in Mol/Liter	
	gefunden	berechnet
1·005	0·2614	0·2614
0·5027	0·1808	0·1819
0·2513	0·1261	0·1264
0·2011	0·1121	0·1125
0·1005	0·0782	0·0786
0·0503	0·0560	0·0559

Tabelle 8. Die Löslichkeit von Benzoesäure in Natriumformiatlösungen bei 18·0°.

a	Löslichkeit in Mol/Liter	
	gefunden	berechnet
1·002	0·0981	0·1018
0·501	0·0768	0·0773
0·2505	0·0602	0·0601
0·1002	0·0451	0·0447
0·0501	0·0377	0·0371
0·02505	0·0310	0·0317

Tabelle 9. Die Löslichkeit von Benzoesäure in Natriummonochloracetatlösungen bei 18·0°.

a	Löslichkeit in Mol/Liter	
	gefunden	berechnet
1·092	0·0507	0·0514
0·546	0·0428	0·0423
0·2730	0·0368	0·0362
0·1092	0·0310	0·0309
0·0546	0·0283	0·0279

Tabelle 10. Die Löslichkeiten von Benzoesäure in Wasser Natriumchlorid- und Natriumbenzoatlösungen bei 18·0°.

Lösungsmittel	Löslichkeit in Mol/Liter
Wasser	0·02257
1·00 mol. $NaCl$	0·0156
0·50 mol. $NaCl$	0·0188
1·00 mol. $NaOCOC_6H_5$.	0·0351
0·50 mol. $NaOCOC_6H_5$.	0·0268

Zusammenfassung.

Es wird über eine von Prof. J. M. Lovén angegebene Berechnungsweise berichtet, nach der man bequem die Löslichkeit einer schwerlöslichen einbasischen Säure in der Lösung des Salzes einer anderen einbasischen Säure berechnen kann. Zur Prüfung der Theorie wurden die Löslichkeiten von Benzoesäure, Zimtsäure, Hippursäure, *o*-Nitrobenzoesäure, Benzilsäure und Salicylsäure in verdünnten Salzlösungen bestimmt und mit den theoretisch berechneten verglichen.

Es wird gezeigt, dass in verdünnten Salzlösungen die Einführung der Ionenaktivitätskoeffizienten nichts für die Löslichkeit bedeutet, wenn die beiden Säuren einbasisch sind. Bei höheren Ionenkonzentrationen ist zu erwarten, dass man den Aktivitätskoeffizienten der Molekeln der schwerlöslichen Säure einführen muss. Jedoch zeigen Löslichkeitsbestimmungen an Benzoesäure in bis 1 mol. Lösungen von Natriumacetat, Natriumformiat und Natriummonochloracetat, dass dies bei dieser Säure nicht notwendig ist. Dies ist wahrscheinlich so zu deuten,

dass in diesen Lösungen Ionen vorhanden sind, die eine entgegengesetzte Wirkung auf die Aktivität der Benzoesäuremolekeln haben. Möglicherweise hat Natriumbenzoat eine löslichkeitserhöhende Wirkung auf die Benzoesäure, während die anderen drei Salze eine aussalzende Wirkung ausüben.

Die Löslichkeit der Benzoesäure in einer Natriumchloridlösung ist kleiner, in einer konzentrierten Natriumbenzoatlösung grösser als in reinem Wasser.

Die Gleichungen werden aufgestellt, nach denen man die Löslichkeit einer einbasischen Säure in einer Lösung des Salzes einer mehrbasischen Säure zu berechnen hat. Die aufgestellten Gleichungen gelten eigentlich nur für unendlich verdünnte Lösungen. Die Berücksichtigung der Ionenaktivitätskoeffizienten bietet keine prinzipiellen Schwierigkeiten.

Lund, Anorgan. Abteilung d. Chem. Instituts der Universität.
April 1927.

Der Becquereleffekt an Kupferoxydelektroden.

Von

W. J. D. van Dyck.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Utrecht.)

(Mit 24 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 24. 4. 27.)

Einleitung.

Als Becquereleffekt bezeichnet man bekanntlich die Erscheinung, dass gewisse Substanzen, als Elektroden in geeignete Elektrolyte gebracht, gegen diese Elektrolyte eine vom auffallenden Lichte abhängige Potentialdifferenz zeigen. Das Studium dieses Effektes scheint wichtig für unsere Kenntnisse des photochemischen Mechanismus; nicht nur bekommen wir in diesem Falle Aufschlüsse sowohl von chemischer wie optischer, elektrischer und eventuell auch thermischer Art, sondern die elektrischen Messmethoden sind äusserst genau und gestatten uns, auch sehr rasch verlaufende Prozesse quantitativ zu verfolgen, wodurch wir am meisten Aussicht haben, den Primärprozess zu entdecken. W. C. McC. Lewis sagt in seinem „A System of Physical Chemistry" über den Becquereleffekt: „Although sufficient work has not yet been carried out to allow us definitely to say what the mechanism of the process is —, yet the phenomenon is a marked one, and from its nature seems likely ultimately to throw a great deal of light upon the mechanism of photo-effects."

Meine erste Absicht war, den Becquereleffekt der Silberhalogene näher zu untersuchen im Anschluss an Experimente an photographischen Platten, welche im hiesigen Physikalischen Institute im Gange waren. Ein Überblick über die schon ziemlich grosse Literatur auf diesem Gebiete machte mir aber klar, dass die Verhältnisse an Silberhalogenelektroden so verwickelt liegen, dass es besser schien, einen einfacheren Fall zu studieren und zu sehen, ob hier etwas über den primären Prozess ausfindig gemacht werden konnte. Man könnte danach versuchen, diese Kenntnis auf verwickeltere Probleme zu übertragen. Die Wahl fiel dabei auf Kupferoxyd. Nicht nur ist bei dieser Substanz der Effekt ausserordentlich kräftig, sondern es liegt auch das

wirksame Spektralgebiet im sichtbaren, wo die Intensität der gebräuchlichen Lichtquellen genügend gross ist, um ihre genaue Messung möglich zu machen. Die Tatsache, dass auch rotes und ultrarotes Licht wirksam ist, hat nebenbei den Vorteil, dass die Anzahl der Photoreaktionen, die für den Effekt verantwortlich gemacht werden könnten, viel kleiner wird, da die verfügbare Quantenenergie nur sehr gering ist bei diesen Frequenzen. Weiter ist Cuprioxyd fast schwarz, hat wenigstens keine spezifische Absorption in dem in Betracht kommenden Spektralgebiete, das Gleichgewicht Kupfer—Cuprooxyd—Cuprioxyd—Sauerstoff ist ziemlich gut bekannt und es sind auch die Kristallstrukturen der Oxyde gemessen worden.

Die Untersuchungen schliessen sich an die Experimente von A. Goldmann und J. Brodsky[1]) und A. v. Samsonow[2]) an, welche schon wahrscheinlich machten, dass Kupferoxyd nur als eine Sauerstoffelektrode wirkt, die Sauerstoffkonzentration an der Elektrode jedenfalls bestimmend ist. Weiter haben diese Untersuchungen schon dargetan, dass der Elektrolyt nur eine sehr untergeordnete Rolle spielt. Es war also möglich, mit möglichst einfachen Ionenverhältnissen zu arbeiten, was für das Verständnis der doch schon komplizierten Erscheinungen ein grosser Vorteil ist. Die experimentellen Resultate sind schon teilweise veröffentlicht worden in die Transactions of the Faraday Society Nr. 63, Vol. XXI, Part 3, 1925, welche in die Zeitschr. f. physik. Chemie **120** (1926) übernommen sind.

Experimenteller Teil.

Die Anordnung.

Die elektrische Messeinrichtung, womit die Photozelle untersucht wurde, wurde nach einer Anzahl von Vorversuchen schliesslich im allgemeinen nach dem durch Fig. 1 wiedergegebenen Schema angeordnet.

Einfachheitshalber wurde aber bei einigen Messungen nur ein Teil der Anordnung gebraucht. In einzelnen Fällen, wo grosse Empfindlichkeit der Strommessung nötig war, wurde das Mollgalvanometer G[3]) durch eins von Siemens ersetzt, mit einem Spulwiderstande von 300 Ω. In den Fällen, wo auf grosse Geschwindigkeit geachtet wurde, wurde

---

[1]) Ann. d. Physik **44**, 849 bis 915 (1914).

[2]) Zeitschr. f. wiss. Phot. **18**, 141 (1919).

[3]) Versl. Kon. Akad. v. Wet. Amsterdam 31. Mai und 28. Juni 1913, Vol. XVI.; Proc. Phys. Soc. London **35**, 253 (1923).

statt des Mollgalvanometers das Torsionsaitengalvanometer[1]) verwendet mit einer Halbschwingungsdauer von $^1/_{100}$ Sekunde und einer Empfindlichkeit von etwa 3×10^{-4} Amp. für 1 mm Skalenausschlag.

Die Beleuchtung der Photozelle und die Messung der Lichtintensität geschah mit der Aufstellung der Fig. 2.

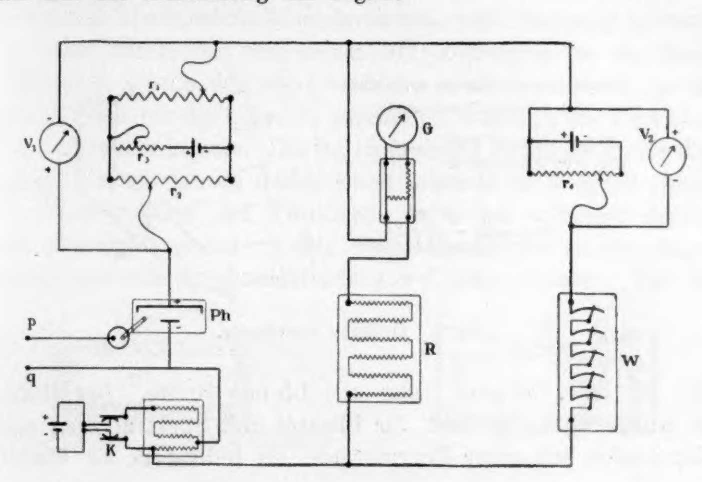


Fig. 1. Elektrische Messanordnung.

V_1 = Westonpräzisionsvoltmeter bis 3 Volt.
r_1 = Ruhstratwiderstand max. 29 Ω.
r_3 = Ruhstratwiderstand max. 44 Ω mit 2 Volt-Akkumulator.
r_2 = Ruhstratwiderstand max. 29 Ω.
Ph = Photozelle mit nebengestellter Normalkalomelelektrode.
p und q = Anschluss an einer Poggendorffschaltung mit Kompensator von O. Wolff, Westonelement und Siemens & Halske 300 Ω-Galv. zur Potentialbestimmung.
K = Kommutator mit 2 Volt-Akkumulator und Stöpselwiderstand von Hartmann & Braun von 0·1 bis 1111 Ω.
G = Mollgalvanometer mit Vorschaltwiderstand und Nebenschluss zur Einstellung auf $^1/_2$, $^1/_{10}$, $^1/_{100}$, $^1/_{1000}$ und $^1/_{10000}$ der Maximalempfindlichkeit bei gleichbleibender Dämpfung.
R = Stöpselwiderstand von Hartmann & Braun von 0·1 bis 111111 Ω.
V_2 = Siemens & Halske-Präzisionsvoltmeter bis 3 Volt.
r_4 = Ruhstratwiderstand max. 830 Ω mit 2 Volt-Akkumulator.
W = Hartmann & Braun-Kurbelwiderstand von 1 bis 11111 Ω.

Die Lampe brannte mit einer Akkumulatorenbatterie von 6 Volt und 150 A.-St., welche nicht gleichzeitig anderweit benutzt wurde.

Der Doppelmonochromator M nach van Cittert[2]) war besonders

[1]) Zeitschr. f. Instrumentenkunde **46**, 378 (1926).
[2]) Revue d'Optique théorique et instrumentale **2**, 57 (1923).

lichtstark und frei von falschem Lichte. Durch Herausnahme des mittleren Spalts des Monochromators konnte auch weisses Licht verwendet werden. Bei den Versuchen wurden drei verschiedene Spaltbreiten

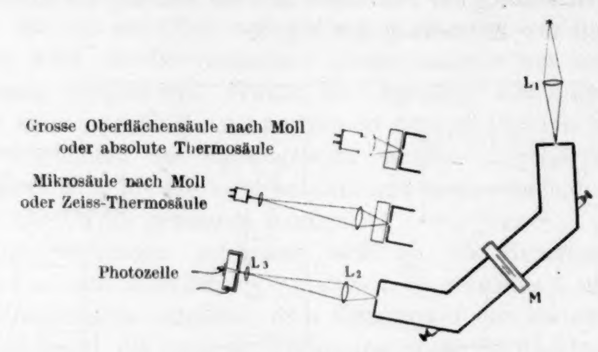


Fig. 2. Optische Anordnung.

benutzt mit bzw. 0·5 mm, 1 mm und 1·5 mm Breite. Der Monochromator wurde genau geeicht, für Ultrarot mit Spektrallinien und Absorptionskanten mit einer Thermosäule als Indikator, für Violett und

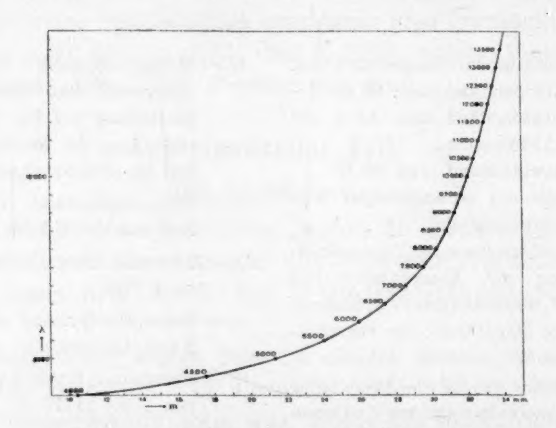


Fig. 3. Dispersionskurve des Monochromators.

Ultraviolett mit Spektrallinien auf photographischem Wege und im sichtbaren Gebiete mit einem Hilger-Spektroskop mit Wellenlängenteilung, welche Teilung mit Spektrallinien kontrolliert worden war. Das Resultat zeigt Fig. 3, worin die Wellenlänge als Funktion der Lage der Mittelspalte aufgetragen ist.

Die Messung der Lichtintensität geschah mit Thermosäule und geeignetem Galvanometer. Es wurden benutzt eine Zeissthermosäule, deren empfindliche Oberfläche an die Stelle der Photozelle kam, in Verbindung mit einem Zernikegalvanometer[1]), eine Mikrosäule und eine grosse Oberflächensäule nach Moll mit Mollgalvanometer und eine spezielle, absolute Thermosäule[2]), wodurch sofort die Strahlung in Watts bekannt wurde, kombiniert mit einem 10 Ω-Galvanometer von Siemens. Die Mikrosäule wurde wie die Zeissthermosäule verwendet, die beiden anderen wurden vor die Linse L_3 geschoben, wodurch die Photozelle an ihrer Stelle bleiben konnte. Die Durchlässigkeit der Linse L_3 für die verschiedenen Farben wurde durch einen besonderen Versuch gemessen.

Die Konstruktion der Photozelle habe ich während der Untersuchung mehrmals geändert. Die ersten Messungen wurden angestellt mit einer massiven Kupferelektrode aus Elektrolytkupfer. Das Kupfer

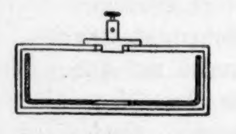


Fig. 4.

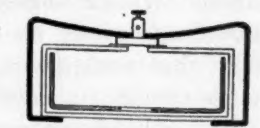


Fig. 5.

wurde vorher abgeätzt mit Salpetersäure und, nachdem es mit Wasser abgespült worden war, nach den Angaben M. H. Rigollots[3]) in einem Bunsenbrenner mit reichlichem Luftüberschuss oxydiert, bis eine gleichmässige, schwarze Schicht entstanden war. Grosse Vorsicht musste angewandt werden, dass die Schichtdicke nicht zu gross wurde, da sonst während der Kühlung Risse in der Oxydschicht entstanden.

Die Elektrode war ein kurzer Zylinder von nebenstehender Form (siehe Fig. 4); sie wurde mittels eines Gummiringes in ein Loch einer Glasküvette hineingedrückt. In dieser Weise war eine schnelle Auswechslung der Elektrode möglich. Ein Nachteil dieser Konstruktion war aber, dass beim Umlegen des Gummiringes Beschädigung des Schichtrandes unvermeidlich war.

Eine verbesserte Konstruktion bestand dann darin, dass die Kupferelektrode mit einem Stahlbügel flach gegen die Glaswand angepresst wurde, mit einem flachen Gummiring als Zwischenschicht, welche Konstruktion sich sehr gut bewährte (siehe Fig. 5).

---

[1]) F. Zernike, Amsterdam Proceedings **24**, 239 (1921).

[2]) Handelingen von het XIX. Nederl. Natuur- en Geneesk-Congres 1923. Siehe auch Anhang.

[3]) Journ. de Physique (3) **6**, 520 (1897).

Weiter hat sich herausgestellt, dass der Schwefel des vulkanisierten Gummis schnell Anlass gibt zur Bildung von Schwefelkupfer. Nach mehreren misslungenen Proben mit anderen Dichtungsmaterialien wurde wieder zurückgekehrt zum Gummi, der aber vorher mit Schwefelkohlenstoff von freiem Schwefel befreit wurde.

Die letzten Versuche wurden gemacht mit einer Platinelektrode, auf der elektrolytisch Kupfer niedergeschlagen worden war, welches danach in einem elektrischen Ofen zu CuO oxydiert wurde. Die Platinelektrode hatte eine Oberfläche von $2 \times 14 \times 15$ mm²; die Verkupferung geschah mit folgender Lösung: 50 g $CuSO_4$ (krist.), 500 g H_2O, 25 g H_2SO_4 (konz.), 25 g C_2H_5OH; die Stromstärke betrug 80 Milliamp. und die Verkupferung dauerte 30 bis 60 Sekunden. Vorher wurde das Platin in kochendem Königswasser abgeätzt und mit destilliertem Wasser abgewaschen. Nach der Verkupferung wurde die Elektrode unmittelbar in destilliertem Wasser abgespült und sofort zwischen Filtrierpapier getrocknet. Dann wurde sie in einem offenen, elektrischen Ofen auf 450 bis 500° C gebracht[1]) und 3 bis 4 Stunden auf dieser Temperatur gehalten. Bei einzelnen Versuchen wurde der Ofen mit Sauerstoff gespült; das Resultat war aber nicht verschieden. Nach dieser Methode bekommt man eine Schicht von reinem CuO auf Platin und es ist dabei der Vorwurf behoben, welchen man gegen die Methode von Rigollot erheben kann, dass beim oberflächlichen Oxydieren von einem Stück Kupfer niemals eine homogene Substanz vorliegt, sondern immer ein Gemisch von Kupferoxyd und Kupferoxydul.

Bei den endgültigen Versuchen dauerte die Verkupferung der Platinplatte immer 60 Sekunden und es errechnet sich, dass in diesem Falle die Kupferoxydschicht eine Dicke von $0{\cdot}74 \times 10^{-3}$ mm erreichte (spez. Gewicht $CuO = 6{\cdot}4$ gesetzt).

Nach Landolts Tabellen ist der Brechungsindex von CuO für blaues Licht 3·18 und für rotes 2·63. Für eine Wellenlänge von 0·6 μ in vacuo ist also die zugehörige Wellenlänge in CuO 0·23 μ, so dass für diese Farbe die CuO-Schicht etwa drei Wellenlängen dick war.

Es hat sich weiter herausgestellt, dass es mit diesen völlig gleichmässig mit Kupferoxyd bedeckten Elektroden gleichgültig war, ob nur die belichtete Stelle mit der Flüssigkeit in Kontakt stand, oder auch noch nicht belichtetes Kupferoxyd mit in den Elektrolyten tauchte. Darum ist bei den letzten Versuchen die ganze Platinelektrode einfach in eine

[1]) Vgl. die Daten, welche Ruer und Bode angeben für die Herstellung von möglichst reinem CuO bei ihren Atomgewichtsbestimmungen des Kupfers. Ber. d. D. Chem. Ges. 1925, Nr. 5.

Küvette getaucht worden, wodurch alle Möglichkeit von Beschädigung der Oxydschicht fortfiel.

Endlich wurden auch Versuche angestellt mit weniger weit oxydierten Elektroden, so dass absichtlich eine mehr oder weniger grosse Oxydulmenge anwesend war. Das auf Platin niedergeschlagene Kupfer wurde dazu nach Allen D. Garrisons Angaben[1]) einige Sekunden in eine Cuprichloridlösung getaucht, wobei sich festes Cuprochlorid bildete, das nachher mit kaltem, destilliertem Wasser mehrere Stunden hydrolisiert wurde.

Auch wurden Versuche angestellt mit durch chemische Mittel oxydierten Elektroden, wobei das mit Kupfer überzogene Platin kürzere oder längere Zeit in eine heisse Lösung von Kaliumpersulfat (100 g H_2O, 5 g $NaOH$, 1·5 g $K_2S_2O_8$) gebracht wurde. Die Temperatur wurde variiert von 80 bis 100° C. In dieser Weise konnte man sehr schöne Oxydschichten bekommen und den Grad der Oxydation durch die Temperatur und die Eintauchzeit ändern. In kochender Lösung dauerte es mehrere Stunden, bevor die ganze Kupferschicht in eine tiefschwarze Kupferoxydschicht umgewandelt war. Mittels einer warmen, vorher ausgekochten, verdünnten Lösung von Salzsäure konnte leicht festgestellt werden, ob noch nicht oxydiertes Kupfer da war, weil die beiden Oxyde rasch angegriffen werden und sich auflösen, während etwa anwesendes Kupfer übrig bleibt. Es stellte sich heraus, dass auch ganz winzige Kupfermengen sich in dieser Weise erkennen liessen.

Endlich wurden auch Versuche gemacht mit natürlichem Cu_2O von verschiedenen Fundstellen[2]). Aus dem Material wurden in üblicher Weise mit Kanadabalsam auf Glas gekittete Dünnschliffe angefertigt bis zu einer Dicke von etwa 0·1 mm. Dann wurde mit grosser Vorsicht der Kanadabalsam gelöst und der Dünnschliff auf eine mit einem kleinen Loch (2 mm Durchmesser) versehene Küvette gekittet, so dass das Loch abgeschlossen wurde. Die Küvette wurde dann mit Elektrolyt gefüllt, mit einer Elektrode versehen (Quecksilberkontakt wurde auch versucht, aber wegen der Kapillarkräfte ungeeignet befunden) und die ganze Küvette als eine Elektrode in eine grössere Küvette eingetaucht (siehe Fig. 6). Vielfach hatte das Mineral feine Risse. Diese wurden gedichtet, indem man die kleine Küvette mit alkoholischer Schellacklösung füllte und die durch die Risse dringende Lö-

[1]) Journ. of Physical Chemistry **28**, 279 bis 284 (1924).

[2]) Herr Prof. L. Rutten war so freundlich, mir diese Mineralien aus seiner Sammlung zur Verfügung zu stellen und die erforderlichen Dünnschliffe für mich anfertigen zu lassen, wofür ich ihm auch an dieser Stelle herzlich danke.

sung an der anderen Seite schnell verdampfen liess, wobei der Schellack übrig blieb. Durch kurzes Nachspülen mit reinem Alkohol wurde nach dem Dichten die Elektrode wieder gereinigt. Es hat sich gezeigt, dass die in dieser Weise gemachten Elektroden einen ausserordentlich hohen Widerstand besassen, von mehreren Millionen Ohm. Dadurch konnten keine zuverlässigen Messungen angestellt werden; mit einem Siemensgalvanometer von hohem Widerstande (10000 Ω) konnten aber photoelektrische Effekte qualitativ nachgewiesen werden.

In allen Fällen wurde als zweite Elektrode eine Bleiplatte verwendet mit einer Oberfläche von etwa dem Hundertfachen der Photoelektrode. Es wurde dieses Material bei den Vorversuchen angewendet, weil sein Potential in dem gebrauchten Elektrolyte (norm. KNO_3) dem Nullpotential sehr nahe liegt. Da beim Nullpotential, wie Goldmann und Brodsky gezeigt haben, der Photoeffekt von CuO seinen grössten Wert erreicht, konnte eine spezielle Einrichtung, die Photoelektrode auf das günstigste Potential zu polarisieren, fortgelassen werden, was eine experimentelle Vereinfachung bedeutet.

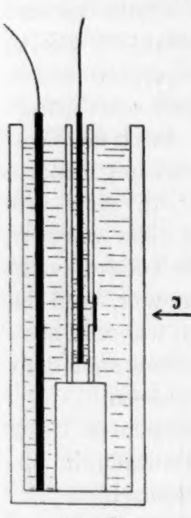


Fig. 6.

Durch einzelne Versuche wurde festgestellt, dass die Bleielektrode nach kurzer Zeit ein sehr konstantes Potential erhält von etwa + 0·04 Volt (norm. Kalomelelektrode gleich + 0·56 Volt gesetzt). In weiteren Versuchen wurde geprüft, ob dieses Potential sich durch das Anschalten der Photoelektrode und durch das Hindurchgehen des Polarisationsstromes vielleicht änderte. Dieses war im allgemeinen wohl der Fall, aber diese Änderung konnte ruhig vernachlässigt werden gegen die an der Photoelektrode selbst auftretenden Potentialänderungen. Es genügte also, das Potential der Bleielektrode von Zeit zu Zeit mit jenem der Kalomelektrode zu vergleichen.

Das Elektrolyt war fast immer eine Normallösung von Kaliumnitrat. Es wurde ein Nitrat verwendet, um möglichst einfache Ionenverhältnisse zu bekommen, und zwar Kaliumnitrat wegen der fast gleichen Ionenbeweglichkeit beider Ionen, wodurch elektromotorische Kräfte, verursacht durch etwaige Konzentrationsunterschiede fortfallen, und ferner eine hohe Konzentration, damit einfache Bedingungen an der Doppelschicht an der CuO-Elektrode gelten[1]) und zu gleicher Zeit nur

[1]) Siehe z. B. die Arbeiten von O. Stern, Zeitschr. f. Elektrochemie **30**, 508 (1924).

ein geringer Widerstand auftritt. Einige Vorversuche wurden mit anderen Lösungen gemacht, hauptsächlich um einige Experimente von Goldmann und Brodsky zu wiederholen und die Sicherheit zu erlangen, dass die von ihnen erhaltenen Resultate auch bei meinen Versuchen verwendet werden dürften.

Die Bleielektrode stand immer der Photoelektrode unmittelbar gegenüber und war mit einem Loche versehen, wodurch das Licht auf die Photoelektrode fallen konnte. Diese Anordnung hatte zwar den Nachteil, dass der Elektrolyt durch Bleisalze verunreinigt wurde, dagegen den grossen Vorteil, dass die Zelle einen kleinen, inneren Widerstand besass. Wie die späteren Untersuchungen nämlich zeigten, wird die Anlaufkurve des Photostromes durch den Widerstand wesentlich beeinflusst. Was weiter die Bleisalzkonzentration betrifft, so bleibt sie gegen die Normalkonzentration des KNO_3-Salzes immer sehr klein (u. a. durch das anwesende CO_2 aus der Luft, wodurch schwer lösliche Salze entstehen), und da Goldmann und Brodsky schon gezeigt haben, dass der Einfluss des Elektrolyten auf den Photostrom sehr gering ist, kann man behaupten, dass die Resultate durch die Bleisalzverunreinigungen kaum beeinflusst worden sind.

Die Messungen.

Schon bei den ersten Vorversuchen wurden einige merkwürdige Tatsachen gefunden, welche ich in früheren Arbeiten nicht beschrieben fand.

Es wurde eine massive, in der Flamme oxydierte Kupferelektrode benutzt. Der Elektrolyt war KCl oder KNO_3. Die Photoelektrode wurde nahe bis zum Nullpotential polarisiert. Der Dunkelstrom wurde mit den Widerständen W und r_4 (siehe Fig. 1) kompensiert und der Photostrom mit dem Mollgalvanometer G abgelesen.

Nun wurde der Vorschaltwiderstand R des Galvanometers geändert und bei den verschiedenen Widerständen der Ausschlag beobachtet. Das Galvanometer wurde immer aperiodisch eingestellt. Es zeigte sich erstens die schon bekannte Erscheinung, dass der Endausschlag nur wenig mit zunehmendem Widerstande abnahm und das Ohmsche Gesetz nicht zutraf. Zweitens aber waren die Anlaufkurven bei verschiedenen Widerständen ganz verschieden. Bei hohen Widerständen von einigen tausenden Ohm wurde der Endausschlag nur langsam erreicht, bei kleineren Widerständen war der Anstieg schneller, der Endwert wurde erst etwas überschritten und dann langsam wieder erreicht. Ohne Widerstand wurde das Galvanometer fast ballistisch

aus seiner Ruhelage geworfen und der Endwert wurde zuerst weit überschritten (siehe Fig. 7 *a*, *b*, *c*). Beim Abschalten des Lichtes wurden analoge Phänomene beobachtet. Diese Erscheinungen werden auf S. 263 näher besprochen.

Benutzt man das Torsionsaitengalvanometer statt des Mollgalvanometers und wird als Lichtquelle eine 25-Kerzennitralampe 10 Volt, auf 50 Perioden Wechselstrom brennend gebraucht, deren Glühspirale man mittels eines Brillenglases von etwa 10 Dioptrien auf der Photoelektrode abbildet, so macht das Galvanometer, wenn kein Aussenwiderstand vorhanden ist, schnelle Schwingungen von 100 Perioden pro Sekunde, die durch die Lichtschwankungen der Lampe verursacht werden. Dem Abschirmen der Lichtquelle folgte momentan ein Zurückgehen des Galvanometerausschlages auf Null. Die Photozelle reagiert also in diesem Zustande ausserordentlich schnell. Auch in anderen Elektrolyten, wie KOH, K_2SO_4, $NaCl$, $Zn(NO_3)_2$ wurden ähnliche Erscheinungen gefunden, und es stellte sich heraus, dass bei gleichem Widerstande die Zelle desto schneller war, je kleiner die Oberfläche der Photoelektrode war.

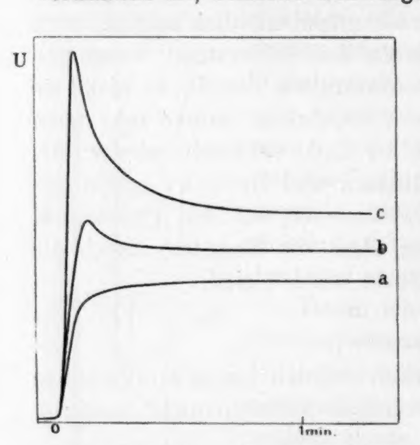


Fig. 7. Ausschlag des aperiodischen Galvanometers für verschiedene Widerstände im Stromkreis der Photozelle. (Schematisch.)

Dann wurde konstatiert, dass kleine Strömungen in der Flüssigkeit oder Bewegungen der Elektrode erhebliche Schwankungen in dem Dunkelstrom hervorriefen. Zur Vermeidung dieser Effekte wurden Versuche angestellt mit gelatinierten Lösungen (5 % Gelatine), welche bei Zimmertemperatur nicht mehr flüssig sind, so dass keine Strömungen mehr auftreten konnten. Da aber die gelatinierten Lösungen immer etwas gelb sind und bei ihrer Benutzung das Umwechseln der Elektrode viel mehr Zeit nahm, weil die Gelatinelösung nur sehr langsam fest wird, wurden die weiteren Untersuchungen wieder mit nichtgelatinierten Lösungen gemacht. Durch eine stabile Aufstellung wurden die Strömungen aber vermieden, und die Elektrodenoberfläche wurde so klein wie möglich gemacht, wodurch auch der Dunkelstrom heruntergesetzt wurde und die noch anwesenden Schwankungen prozentual einen geringeren Einfluss erhalten.

Nach diesen Vorversuchen war die erste Aufgabe, zu untersuchen, wie das Potential, bei dem der Photoeffekt verschwindet und das von Goldmann und Brodsky bezeichnet wurde als dasjenige Potential, wobei keine Photoelektronen mehr aus der Elektrode hinaustreten können, von der Wellenlänge des auffallenden Lichtes abhängig ist.

Es wurde zu diesem Zwecke die Photoelektrode auf verschiedene Potentiale polarisiert und bei jedem Potential der Photoeffekt für verschiedene Wellenlängen gemessen. Die Elektrode bestand aus massivem, in der Bunsenflamme oxydiertem Kupfer, der Elektrolyt war KNO_3 norm. Das Resultat einer Messung zeigt Fig. 8, wo der Photo-

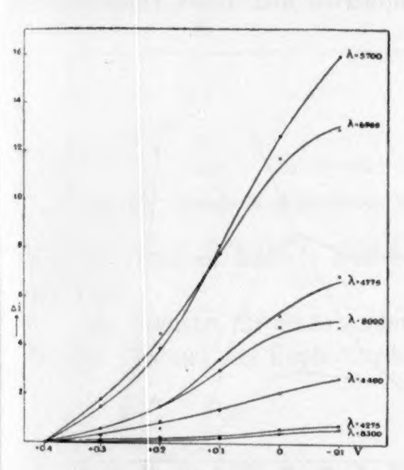


Fig. 8. Photoelektrische Charakteristik für verschiedene Wellenlängen. CuO in KNO_3-Lösung.

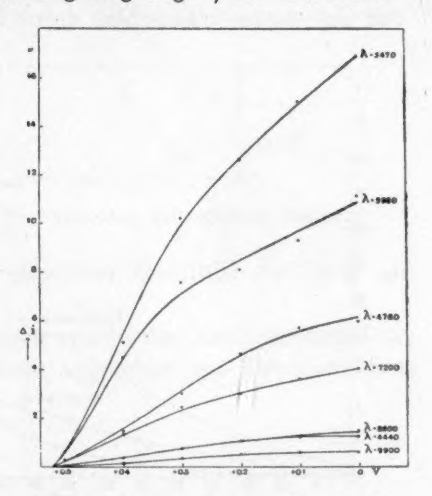


Fig. 9. Photoelektrische Charakteristik für verschiedene Wellenlängen. CuO in $Zn(NO_3)_2$-Lösung.

effekt als Funktion des Potentials gegenüber der Wellenlänge aufgetragen ist. Andere Messungen, auch mit anderen Lösungen, gaben ähnliche Resultate; Fig. 9 gibt z. B. den Effekt mit $Zn(NO_3)_2$-Lösung. Man sieht, dass für jede Lösung die Potentiale, wobei der Photoeffekt einsetzt, für verschiedene Wellenlängen fast dieselben sind.

Eine zweite Frage war: Wie hängt der Photoeffekt bei gegebenem Elektrodenpotential von Wellenlänge und Intensität der Bestrahlung ab. Am interessantesten ist folgende Präzisierung der Frage: Wieviel Quanten müssen pro Sekunde in der Kupferoxydschicht absorbiert werden, um einen bestimmten Photostrom entstehen zu lassen bei gegebener Wellenlänge und Elektrodenpotential. Nun war schon eb-

kannt, dass für kleine Intensitäten der Photostrom der pro Sekunde auffallenden Lichtenergie proportional ist, was durch einige Versuche auch bestätigt wurde. Um also obige Frage zu lösen muss man erstens für verschiedene Farben die auffallende Intensität in absolutem Mass kennen, dann die Absorption der Kupferoxydschicht für diese Farben bestimmen und endlich den Photostrom messen.

Erst wurden deshalb für verschiedene Farben die Lichtintensitäten mittels einer Thermosäule miteinander verglichen und der Photostrom für diese Farben gemessen. Das Resultat einer Messung zeigt Fig. 10, wobei als Abszisse die Ablesung des Monochromators und als Ordinate der Galvanometerausschlag durch Photostrom und durch Thermostrom

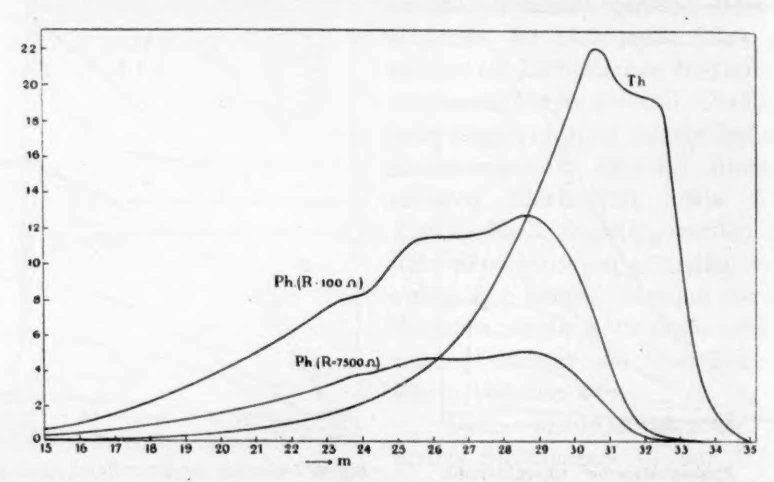


Fig. 10. Photostrom und Thermostrom für verschiedene Einstellungen des Monochromators.

aufgetragen ist, ausserdem der Photostrom, wenn der Widerstand im Stromkreise 7500 Ω war. Die Photoelektrode war wieder massives, in der Flamme oxydiertes Kupfer, die Lösung KNO_3 norm., das Potential der Elektrode gleich jenem der Bleielektrode (etwa + 0·04 Volt), bei dem für alle Wellenlängen der maximale Photostrom praktisch erreicht ist. Um die Absorption der Lösung speziell im Ultrarot zu eliminieren, wurde bei den Thermosäulemessungen eine Küvette mit gleicher Schichtdicke KNO_3-Normallösung wie in der Photozelle vor die Thermosäule gesetzt. Als Thermosäule wurde die von Zeiss benutzt.

Dann wurde durch weitere Messungen festgestellt, ob diese Empfindlichkeitskurve wirklich für die Photoelektrode charakteristisch war,

oder etwa durch Herstellungsverhältnisse bedingt wurde. In der Tat wurden für verschiedene Photoelektroden verschiedene Kurven gefunden

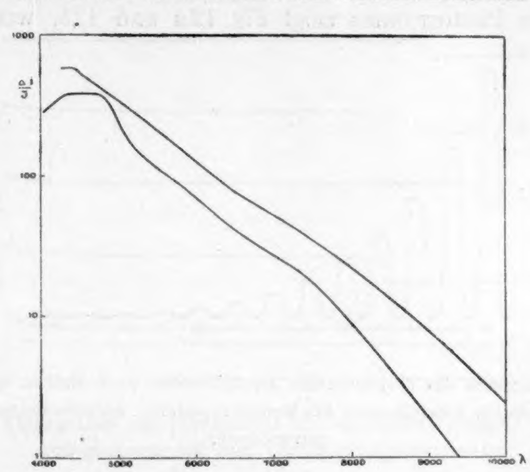


Fig. 11. Empfindlichkeitskurven für CuO-Schichten auf massivem Kupfer.

(Fig. 11), und es änderte sich bei gegebener Elektrode die Kurve mit der Zeit.

Als Ursache für diese Änderungen wurde der nicht genügend definierte Zustand der Kupferoxydschicht angesehen und das veranlasste

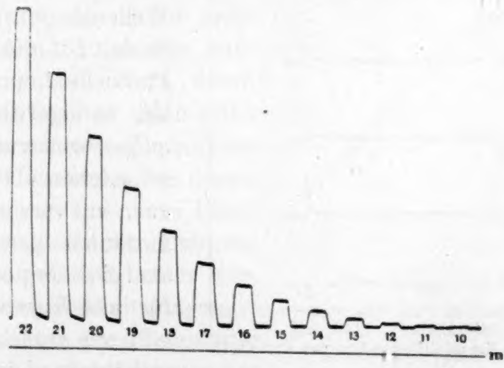


Fig. 12a. Photogramm des Photostroms von CuO auf Platin für verschiedene Einstellungen des Monochromators. Aufgenommen mit dem Mollgalvanometer.

dazu, die oben beschriebene Herstellung (S. 254) von CuO auf Platin auszuarbeiten. Mit so hergestellten Elektroden wurden viel konstantere Resultate erhalten, obwohl es auch hier schwierig blieb, die Kurve

für Violett und Infrarot festzulegen. Die Galvanometerausschläge der Photozelle wie die der Thermosäule wurden immer registriert; ein Teil eines solchen Photogramms zeigt Fig. 12*a* und 12*b*, woraus hervor-

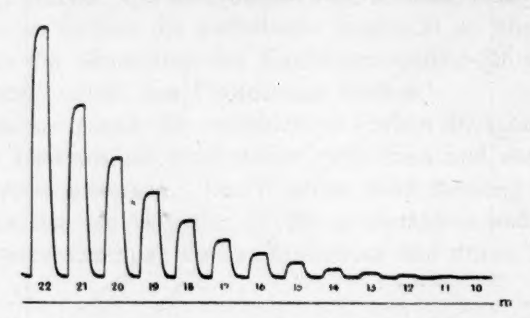


Fig. 12b. Photogramm des Thermostroms der Mikrosäule nach Moll in spezieller Schutzhülle für verschiedene Einstellungen des Monochromators. Aufgenommen mit dem Mollgalvanometer.

geht, mit welchem Grad von Genauigkeit gemessen werden konnte. Das Resultat dreier ganz unabhängiger Beobachtungsreihen zeigt Fig. 13.

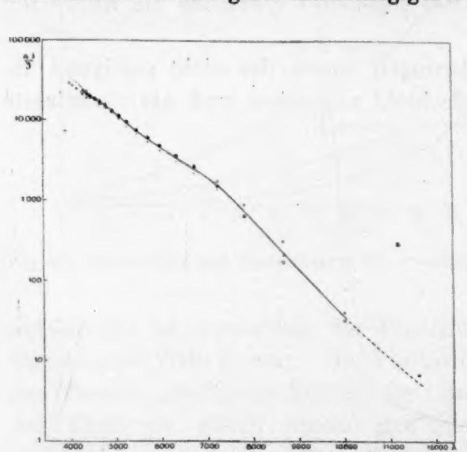


Fig. 13. Mittlere Empfindlichkeitskurve für *CuO*-Schichten auf Platin.

Die verschiedenen Kurven sind erst auf Logarithmuspapier so gezeichnet worden, dass auf die Abszisse die Wellenlänge in gleichmässiger Skala, auf die Ordinate der Photoeffekt pro Energieeinheit in logarithmischer Skala aufgetragen wurde. Da die verschiedenen Beobachtungen auch mit verschiedenen Thermosäulen gemacht wurden, sind die Energieeinheiten nicht für alle Kurven gleich; und weil die verschiedenen Thermosäulen nicht einfach aufeinander reduziert werden konnten, sind die Kurven möglichst gut zur Deckung gebracht durch eine Translation in der Richtung der Ordinate um den Betrag ihrer mittleren Distanz. Danach ist durch die so erhaltenen Punkte eine mittlere Kurve gelegt worden. Diese Mittelung ist auf dem logarith-

mischen Papier vorgenommen worden und gibt so eine gleichmässige Verwertung aller Messungen[1]).

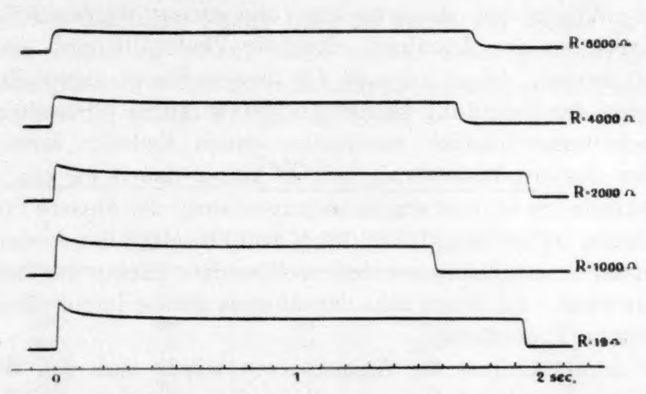


Fig. 14a. **Photogramm des Photostroms für verschiedene äussere Widerstände. Aufgenommen mit dem Torsionsaitengalvanometer.**

Es wurde weiter für die auf Platin hergestellte *CuO*-Elektrode auch untersucht, wie die Empfindlichkeitskurve sich mit dem Potential der Elektrode ändert. Man begegnet dabei der Schwierigkeit, dass für hohe, positive Potentiale der Photostrom rasch mit der Zeit abnimmt. Der Endwert gibt also sicher nicht den wesentlichen Photostrom, sondern einen kleineren Wert, durch Nebenursachen bedingt. Man sollte daher mit sehr schnellen Apparaten arbeiten und den Strom im ersten Momente messen, und diese Überlegung führte wieder zur Untersuchung der Anlaufkurve unter verschiedenen Versuchsbedingungen.

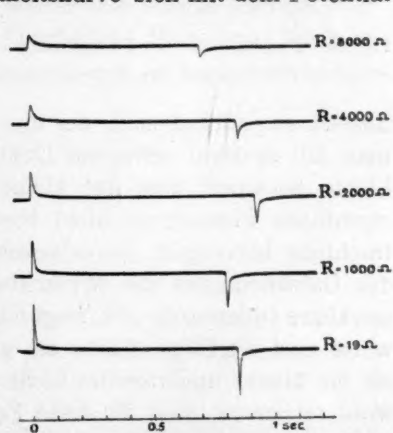


Fig. 14b. **Photogramm des Dunkelstroms bei Einschalten von 0·02 Volt in Serie mit der Photozelle. Aufgenommen mit dem Torsionsaitengalvanometer.**

Fig. 14*a* zeigt den Photostrom mit dem Torsionsaitengalvanometer gemessen als Funktion der Zeit und parametrisch in dem äusseren Widerstand. Darunter (Fig. 14*b*) ist der Strom angegeben, welcher hervor-

1) Es würde nicht gestattet sein, hier das arithmetische Mittel der Verhältnisse der Photoeffekte abzutragen.

gerufen wurde, indem in Serie mit der Photozelle 0·02 Volt eingeschaltet wurde. Die Photozelle wurde bei diesem Versuche mit weissem Lichte bestrahlt. Wie in dem theoretischen Teile gezeigt werden soll, leitete diese Kurve zu der Annahme, dass die Photozelle eine erhebliche Kapazität besitzt. Demzufolge ist der äussere Strom unmittelbar nach dem Beginn der Belichtung kleiner als der wirkliche Photostrom, welcher höchstwahrscheinlich momentan seinen Endwert erreicht. Je höher der äussere Widerstand, um so länger dauert es, ehe die Kapazität aufgeladen ist, und um so langsamer steigt der äussere Strom an.

Indessen treten unmittelbar nach dem Einsetzen des Aussenstroms die Polarisationserscheinungen auf, welche dem Effekte der Belichtung entgegenwirken. Es bleibt also der äussere Strom immer kleiner als der wirkliche Photostrom.

Nur durch Analyse der Anlaufkurven würde man den Wert des Photostroms berechnen können. Nun gibt es leider augenblicklich keine schnellen Strommesser mit niedrigem Widerstande, welche ge-

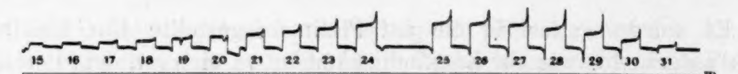


Fig. 15. Photogramm des Photostroms von *CuO* polarisiert auf + 0·46 Volt für verschiedene Einstellungen des Monochromators. Aufgenommen mit dem Mollgalvanometer.

nügend empfindlich sind, um diese Anlaufkurven zu bestimmen, wenn man mit spektral zerlegtem Lichte arbeitet, denn schon mit weissem Lichte bekommt man nur kleine Ausschläge. Es lässt sich also der eigentliche Photostrom nicht bestimmen. Wie aber aus dieser Betrachtung hervorgeht, ist es immerhin besser, statt der Endausschläge des Galvanometers die Maximalwerte zu nehmen. Dass dies recht merkbare Differenzen gibt, zeigt das Photogramm Fig. 15. Merkwürdigerweise sind die Unterschiede am grössten für infrarotes Licht, während sie für blaues und violettes Licht nur gering sind. Hieraus dürfen wir wohl schliessen, dass für diese Farben der wirkliche Photostrom dem gemessenen Strome nahe war. Wie gross die Differenzen zwischen dem gemessenen Strome und dem Photostrome für die verschiedenen Farben sind, lässt sich weiter nur schätzenderweise bestimmen aus den mit dem Torsionsaitengalvanometer gemessenen Anlaufkurven für weisses Licht in Verbindung mit den Differenzen zwischen Maximalausschlag und Endausschlag für die verschiedenen Farben.

Es lässt sich aus den verschiedenen Messungsreihen an auf Platin aufgetragenem *CuO* aber keine systematische Potentialabhängigkeit der

Empfindlichkeitskurve nachweisen, in Übereinstimmung mit den Versuchen an oxydiertem, massivem Kupfer (siehe auch Fig. 8 und 9). Doch sind die zufälligen Fehler noch zu gross, um völlige Sicherheit über diesen Punkt zu geben. Eine meiner Messungsreihen ist hier unten wiedergegeben, wobei die Galvanometerausschläge für $\lambda = 6300$ Å für jedes Potential gleich 100 gesetzt sind.

Tabelle 1.

λ	Potential			
	— 0·1	0	+ 0·1	+ 0·2
8800	25·6	22	17	13
7250	98	89	80	80
6300	100	100	100	100
5700	88	90	98	100
5300	70	77	73	73
5000	44	46	53	47
4700	28	31	33	28
4500	12	14	15·5	17

Um die wahrscheinlichste Kurve für die Potentialabhängigkeit des Photoeffektes zu bekommen, habe ich weiter das schöne Material von Goldmann und Brodsky aufs neue bearbeitet. Dazu habe ich alle Messungsreihen mit *CuO* in *NaCl*-Lösungen und einige mit Na_2SO_4-Lösungen in graphischer Darstellung so aufgetragen, dass als Ordinate der Logarithmus des Photostromes und als Abszisse das Potential steht. Nun wurde versucht, alle diese Kurven zu einer Kurve zu vereinigen. Da die Empfindlichkeit der verschiedenen Elektroden nicht dieselbe war, müssen wir durch Translation in der Richtung der Ordinate die Kurven aneinander anschliessen. Da weiter bei demselben Potential auch wohl kleine Unterschiede in der Sauerstoffkonzentration aufgetreten sein können, sind auch kleine Translationen in der Richtung der Abszisse zulässig. Die resultierende Kurve, zu der 63 Messungspunkte benutzt worden sind, zeigt Fig. 16. Keine dieser Beobachtungen zeigt mit der Kurve eine grössere Differenz als 12 %, so dass die

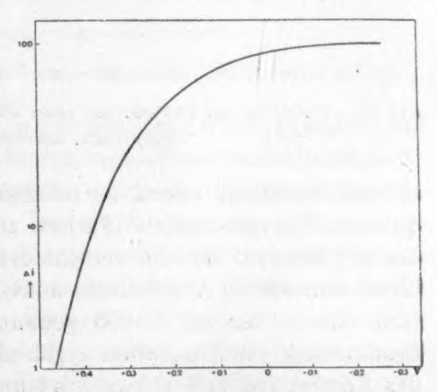


Fig. 16. Photoelektrische Charakteristik in logarithmischer Skala abgeleitet aus den Wahrnehmungen von Goldmann und Brodsky.

Kurve dem wirklichen Verlauf des Photostroms als Funktion des Potentials sehr nahe kommen wird. Es zeigt sich, dass die Messungsreihen mit *NaCl*-Lösungen gleicher Konzentration fast keiner Verschiebung in der Richtung der Potentialachse bedürfen, um zur Deckung gebracht zu werden, dass für Reihen verschiedener Konzentration aber eine Verschiebung um einige Hundertstel Volt notwendig ist. Die Versuchsreiben mit *CuO* in Na_2SO_4 $^1/_5$ norm. schliessen sich den Messungen mit *NaCl* ziemlich gut an, die mit anderen Lösungen aber viel schlechter, weshalb diese nicht zur Zusammenstellung der resultierenden Kurve mitbenutzt worden sind.

Wenn wir auf diese Weise den Photostrom als Funktion von Wellenlänge und Potential bei gegebener Lichtintensität so gut wie

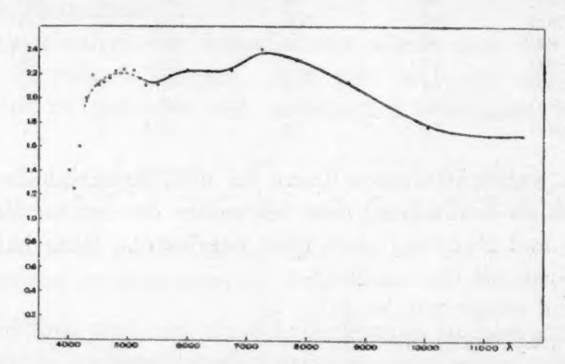


Fig. 17. Verhältnis der Photoströme eines Thermoelements, mit *CuO* bedeckt, und einer Thermosäule, bedeckt mit Russschwarz.

möglich bestimmt haben, so müssen wir, um die Ausbeute der Lichtquanten für verschiedene Farben zu bestimmen, noch die Absorption des Kupferoxyds für die verschiedenen Wellenlängen messen und die Lichtintensität in Absolutmass umrechnen. Letzteres geschah sehr einfach mittels der auf S. 253 genannten absoluten Thermosäule. Die Bestimmung der Absorption ergab aber Schwierigkeiten. Weil nämlich das Kupferoxyd fast schwarz ist und nur diffus reflektiert, kann man die Absorption nicht einfach aus der Reflektion bestimmen. Es wurde darum ein Thermoelement gemacht aus Kupfer- und Wismuthdraht mit einem Auffangplättchen aus Platin, das zuvor in gewöhnlicher Weise mit Kupferoxyd bedeckt worden war. Dieses Element wurde nun mit Licht von verschiedenen Wellenlängen bestrahlt und die Thermokraft verglichen mit der einer mit Russ geschwärzten Thermosäule, welche auf gleiche Weise bestrahlt wurde. Das Resultat der

Messung zeigt Fig. 17, worin das Verhältnis der Thermoströme gegen die Wellenlänge des auffallenden Lichtes aufgetragen ist. Diese Kurve gibt also auch das Verhältnis der Absorption des trockenen Cuprioxyds für die verschiedenen Farben wieder, da wir die Absorption des Russschwarzes als konstant betrachten können. Die Beobachtungen im Violett sind wegen der Kleinheit der Galvanometerausschläge nicht sehr zuverlässig; ich habe darum in diesem Gebiet die Kurve nur punktiert wiedergegeben. Es scheint jedoch, dass die Absorption des Cuprioxyds im Violett stark abnimmt. Dies ist vielleicht auch eine Ursache dafür, dass die verschiedenen Messungen der Photoempfindlichkeit in diesem Gebiete solche verschiedene Resultate geben.

Weil man mit der Thermoelementmethode nur die Gesamtabsorption misst und es nicht ausgeschlossen ist, dass nur das in der äusseren Grenz-

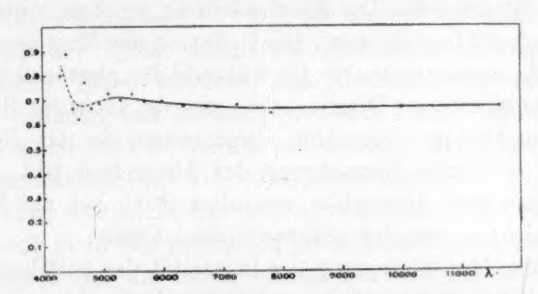


Fig. 18. Verhältnis der Durchlässigkeit zweier verschieden dicken *CuO*-Schichten auf Quarz.

schicht absorbierte Licht wirksam ist, wurde auch ein Versuch angestellt, um die Wellenlängenabhängigkeit des Absorptionskoeffizienten zu bestimmen.

Auf eine gut gereinigte Quarzplatte wurde durch Verdampfung in hohem Vakuum Kupfer sublimiert. Das Kupfer war durch Elektrolyse auf einem Wolframdraht niedergeschlagen worden und wurde dann in vacuo durch einen elektrischen Strom verdampft. Dann wurde die Quarzplatte in einen elektrischen Ofen gestellt und das Kupfer bei einer Temperatur von 600° C in Luft oxydiert. Man bekommt auf diese Weise schöne, gleichmässige, durchsichtige Schichten Kupferoxyd, welche eine leicht braune Farbe zeigen. Mit verdünnter Salzsäure liessen diese Schichten sich wieder leicht restlos auflösen, was zeigt, dass kein Eindiffundieren von Substanz in das Quarz stattgefunden hatte. Durch Vergleich der Durchlässigkeit für verschiedene Wellenlängen von Schichten verschiedener Dicke lässt sich die Wellenlängenabhängigkeit des Absorptionskoeffizienten ungefähr bestimmen. Das Resultat einer Messung zeigt Fig. 18, worin das Verhältnis der Durch-

lässigkeit zweier verschiedener Schichtdicken gegen die Wellenlänge aufgetragen ist. Auch hier ist die Kurve teilweise punktiert wiedergegeben wegen der geringeren Sicherheit der Messung in diesem Wellenlängengebiet.

Weil aber die Dicken der Schichten nicht bekannt sind, ist keine absolute Bestimmung des Absorptionskoeffizienten auszuführen. Weiter ist auch die Reflexion bei diesem Verfahren nicht ganz eliminiert worden, denn bei diesen dünnen Schichten ist die Reflexion noch von der Schichtdicke abhängig.

Um den absoluten Wert der Absorption zu bestimmen, wurde visuell die Oberflächenhelligkeit der beleuchteten Kupferoxydplatte verglichen mit einer daneben gestellten, mit weissem, frisch gefälltem Magnesiumkarbonat bedeckten Glasplatte, welche mit abgeschwächtem Lichte beleuchtet wurde. Die Abschwächung geschah mittels geeichter photographischer Abschwächer. Die Reflexion des Magnesiumkarbonats wurde zu 99 % angenommen[1]). Da während der photoelektrischen Versuche die Oxydplatte im Wasser steht, wurde auch die Reflexion bestimmt mit in Wasser getauchten Oxydplatten, da das Benetzen mit Wasser eine merkliche Vermehrung der Absorption gibt. Man findet auf diese Weise eine Absorption von etwa 90 % bei auf Platin angebrachten Schichten von der gebräuchlichen Dicke.

Durch eine Absolutmessung der Intensität des auffallenden Lichtes mit der absoluten Thermosäule und Bestimmung des dazu gehörigen Maximalwertes des Photostroms durch Änderung des Elektrodenpotentials lässt sich nun für gegebene Wellenlänge auch die Quantenausbeute des Photoeffektes bestimmen. Es ergibt sich aus drei unabhängigen Bestimmungen

für $\lambda = 4250$ 1 Elementarladung auf etwa 10 Quanten,
„ $\lambda = 5000$ 1 „ „ „ 18 „
„ $\lambda = 6300$ 1 „ „ „ 54 „

Für die beiden ersten Bestimmungen ist aber noch nicht korrigiert worden für den Stromabfall in den ersten 10 Sekunden. Diese Korrektion kann ungefähr 10 % betragen. Die letzte Messung im Rot ist mit dem Torsionsaitengalvanometer gemacht und ist darum frei von dieser Korrektion; hier aber ist wieder die Messung weniger genau.

Die dritte Frage, welche für die Kenntnis des Photoeffektes wichtig ist, ist die Frage nach den chemischen Umsetzungen.

---

[1]) A. H. Taylor, Journ. Opt. Soc. America 4, 9 bis 23 (1920).

Es war schon bekannt, dass die Empfindlichkeit der Zelle mit der Zeit abnimmt, und dass eine Änderung der Farbe der Photoelektrode auftritt. Auch ist schon erwähnt worden, dass die Farbenabhängigkeit sich mit der Zeit ändert. Wir müssen also feststellen, in wie weit CuO umgesetzt wird, wenn es allein bestrahlt wird, und welche Produkte entstehen, wenn ausserdem die Zelle auch Strom liefern kann. Es zeigte sich, dass eine 18stündige Bestrahlung mit weissem Lichte (wobei der mittlere Spalt des Monochromators M [Fig. 2] herausgenommen wurde) keine merkliche Änderung der sichtbaren Farben gibt, wenn der Stromkreis offen war. Lässt man den Photostrom aber fliessen, so findet man schon nach wenigen Stunden einen roten Fleck, und zwar da, wo die Elektrode belichtet worden war. Es scheint also, dass das Licht allein keine chemische Umsetzung hervorrufen kann.

Ein besonders scharfes Kriterium für diese Hypothese lieferte die Bestrahlung der auf S. 267 genannten Quarzplatte mit durchsichtiger Kupferoxydschicht. Diese wurde in eine Normal-KNO_3-Lösung gestellt und dann 18 Stunden mit starkem, weissem Lichte bestrahlt, indem der Glühfaden einer 10 Volt-Nitralampe mittels eines Zeiss-Brillenglaskondensors unmittelbar auf die Quarzplatte abgebildet wurde. Nach dieser Bestrahlung war nicht nur die Farbe dieselbe geblieben, sondern man konnte auch nicht den geringsten Unterschied beobachten zwischen der Durchlässigkeit der unbestrahlten und der bestrahlten Stellen. Wir dürfen also schliessen, dass es der elektrische Strom ist, der eine Umsetzung im Lichte möglich macht.

Es wurde weiter untersucht, welche Substanz entsteht, wenn man bei Belichtung den Strom durchgehen lässt.

Wie schon oben gesagt wurde, entsteht an der bestrahlten Stelle ein roter Fleck. Da der Photostrom so gerichtet ist, dass eine Reduktion stattfindet, können Kupferoxydul oder Kupfer, vielleicht auch beide, entstanden sein. Behandlung der Elektrode mit der auf S. 255 genannten Lösung von Salzsäure zeigte, dass kein Kupfer da war. Das Endprodukt ist also Kupferoxydul. Nun haben schon A. D. Garrison[1]) und V. P. Barton[2]) dargetan, dass auch Kupferoxydul den Becquereleffekt zeigt. Es ist also plausibel, dass hierdurch die S. 261 erwähnten verschiedenen Effekte von oxydiertem, massivem Kupfer und reinen CuO-Schichten auf Platin zu erklären sind.

Die Resultate Garrisons mit auf nassem Wege gewonnenen Oxydulschichten sind aber nicht in Einklang mit Bartons Versuchen,

[1]) Journ. Phys. Chem. **27**, 601 bis 622 (1923).
[2]) Phys. Rev. **23**, 337 bis 344 (1924).

der mit Oxydul arbeitete, das bei hoher Temperatur (900° C) hergestellt war. Während Barton immer Effekte gleicher Sinne fand und eine wohl definierte Wellenlängenabhängigkeit, fand Garrison bald positive, bald negative Effekte und eine nicht definierte Wellenlängenabhängigkeit. Die Versuche Garrisons habe ich darum wiederholt. Statt das auf Platin niedergeschlagene Kupfer in einem Ofen zu CuO zu oxydieren, wurde nach den Vorschriften Garrisons (siehe auch S. 255) das Kupfer durch Baden in eine Lösung von $CuCl_2$ in $CuCl$ umgesetzt, und danach durch Hydrolyse in strömendem Wasser das $CuCl$ in rotes Cu_2O verwandelt. Diese Elektrode in gewöhnlicher Weise in eine Normal-KNO_3-Lösung getaucht, zeigte im Gegensatz zu Garrisons Befunden immer ausgesprochene, negative Effekte von gleicher Grössenordnung wie die positiven Effekte des CuO. Die Anlaufkurve war aber von der des CuO grundsätzlich verschieden. Statt des plötzlichen Einsetzens bei niedrigem Widerstande trat ein allmähliches Anwachsen auf. Auch war eine viel grössere Polarisation vorhanden. Es zeigte sich, dass der Effekt zunahm, wenn die Elektrode auf ein höheres positives Potential gebracht wurde, und heruntergedrückt wurde bei mehr negativen Potentialen, also gerade das entgegengesetzte wie bei CuO gefunden ist. Diese Abhängigkeit wurde aber nicht quantitativ weiter verfolgt. Wohl wurde die Wellenlängenabhängigkeit des negativen Effektes bestimmt, indem die Maximalausschläge des Galvanometers bei Bestrahlung mit Lichte bestimmter Wellenlängen verglichen wurden mit denjenigen Galvanometerausschlägen, die man erhält, wenn statt der Photozelle eine Thermosäule eingeschaltet wird. Der Quotient dieser beiden Ausschläge gibt analog wie bei CuO ungefähr den Photoeffekt pro Energieeinheit. (Man setzt dabei voraus, dass der Photostrom der Lichtintensität proportional ist, was für kleine Lichtintensitäten wohl richtig ist.) Um den Einfluss von etwa anwesendem CuO so viel wie möglich zu unterdrücken, wurde mit stark positiv polarisierter Elektrode gearbeitet. Die auf diese Weise erhaltene Kurve zeigt Fig. 19, welche in guter Übereinstimmung ist mit der von Barton erhaltenen Wellenlängenabhängigkeit von dem bei hoher Temperatur hergestellten Kupferoxydul.

Im Roten und Ultraroten ist der Effekt, verglichen mit dem bei CuO sehr gering, wahrscheinlich durch die hohe Reflexion des roten CuO für diese Farbe. Weiter ist der scharfe Abfall nach der violetten Seite bei $\lambda = 4500$ Å sehr charakteristisch.

Durch diese von CuO abweichende Wellenlängenabhängigkeit, durch den verschiedenen Einfluss von Potentialänderungen und durch

die verschiedene Anlaufkurve kann man nun auch bei einem Gemisch von *CuO* und Cu_2O die Effekte trennen. Es zeigte sich auf diese Weise, dass auf nassem Wege gewonnenes Cu_2O niemals ganz frei von *CuO* war. Mit infrarotem Lichte bei stark negativem Potential bekam man immer die positiven Effekte des *CuO*. Geht man dann zu kürzeren Wellenlängen über, so schlägt im Gebiete, wo der Cu_2O-Effekt stark ansteigt, der Effekt plötzlich von positiv in negativ um. Dieser Umschlag tritt, wie nach dem vorgehenden auch ohne weiteres klar ist, um so früher auf, je reicher das Gemisch an Cu_2O und je höher positiv das Potential ist. Besonders gut liessen die Effekte bei Gemischen sich studieren mit in heissen Kaliumpersulfatlösungen oxydierten Elektroden, da man durch die Eintauchdauer und die Temperatur das Mischungsverhältnis willkürlich ändern kann, wie auf S. 255 beschrieben ist.

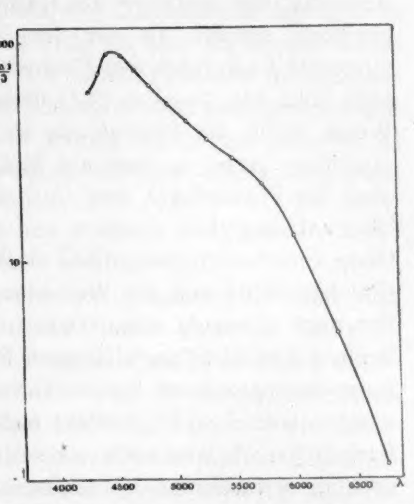


Fig. 19. Empfindlichkeitskurve für Cu_2O.

Der typische Unterschied in der Anlaufkurve kommt speziell bei den oben genannten Umkehrpunkten am deutlichsten zum Ausdruck, wie das Photogramm in Fig. 20 zeigen möge. Im Gegensatz zu den Ergebnissen **Garrisons** sieht man, wie zuerst der positive Effekt einsetzt. Es ist aber aus dem Verlauf der Kurve klar, dass man mit weniger schnellen Galvanometern zu ganz anderen Schlüssen kommen muss; und ich glaube, dass die Resultate **Garrisons** dann auch in dieser Weise zu erklären sind.

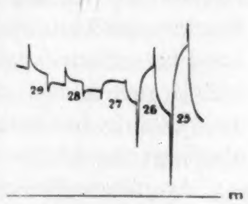


Fig. 20. Photogramm der Photoströme eines Gemisches von *CuO* und Cu_2O für verschiedene Einstellungen d. Monochromators im Gebiet des schnellen Anstiegs des Cu_2O-Effekts. Aufgenommen mit dem Mollgalvanometer.

Von Interessen war die Frage, welche Substanz bei dem Photoeffekte des Cu_2O entsteht. Durch längere Bestrahlung einer roten Cu_2O-Elektrode bei hohem, positivem Potential entstand an der Stelle der Bestrahlung ein schwarzer Fleck, welcher zweifellos aus *CuO* bestand. Erstens ist die Richtung des Photostroms so, dass an der Elektrode Sauerstoff

freiwerden kann, welcher das rote Kupferoxydul in schwarzes Kupferoxyd verwandeln kann. Zweitens konnte ausserdem nach der Bestrahlung der negative CuO-Effekt in viel stärkerem Masse nachgewiesen werden als vor der Bestrahlung. Wir finden also, dass einerseits CuO durch den Photostrom in Cu_2O umgesetzt wird, andererseits aber das Cu_2O in CuO übergeht. Es ist deutlich, dass in dieser Weise durch die Bestrahlung sich ein Gemisch von CuO und Cu_2O einstellen muss, so dass am Ende kein Photostrom mehr fliesst. Da aber die Photoeffekte von CuO und Cu_2O eine verschiedene Wellenlängenabhängigkeit besitzen und durch Potentialänderungen der Elektrode verschieden beeinflusst werden, muss das Mischungsverhältnis im Gleichgewichte von der Wellenlänge des auffallenden Lichtes und vom Potential abhängig sein. Durch den folgenden Versuch wurde dieser Schluss bestätigt: nach längerer Bestrahlung einer Cu_2O-Elektrode mit monochromatischem Lichte konnte für die Farbe, womit bestrahlt worden war, kein Photoeffekt mehr nachgewiesen werden; für andere Farben jedoch war noch ein schwacher Photoeffekt merklich und von dem zu erwartenden Vorzeichen. Es scheint, als könnten durch Berücksichtigung der beiden Effekte von CuO und Cu_2O die verschiedenen bald positiven, bald negativen Resultate Garrisons eine einfache Erklärung finden.

Auch die auf S. 261 genannten Versuche mit oxydiertem Kupfer können auf diese Weise verstanden werden, indem je nach dem Mischungsverhältnisse von CuO und Cu_2O andere Farbenabhängigkeit des Photoeffektes gefunden wird und mit der Zeit das Mischungsverhältnis sich ändert. Ebenso lassen sich gewisse Details der Aufnahmen des Verlaufs der Anlaufkurve für verschiedene Farben deuten als sich überlagernde Effekte von CuO und Cu_2O.

An dieser Stelle möge noch eine Beobachtung erwähnt werden, die vielleicht auch bei der Erklärung der Effekte wichtig sein kann. Bei den oben genannten Versuchen mit längerer Bestrahlung einer Elektrode hat sich nämlich gezeigt, dass der Photostrom bei einer frischen CuO-Elektrode, die auf ein bestimmtes Potential polarisiert ist, nach dem ersten vermutlich auf Polarisation zurückzuführenden Abfall unmittelbar nach dem Einsetzen der Belichtung[1]), wieder einen langsamen Anstieg zeigt. Dieser Anstieg dauert etwa $1/2$ Stunde, der Photostrom erreicht ein flaches Maximum, wonach der Abfall wieder anfängt, dem allmählichen Verbrauche der Elektrodensubstanz ent-

---

[1]) Siehe auch A. Goldmann und J. Brodsky, Ann. d. Physik **44**, 849 bis 915 (1914).

sprechend. Diese Zunahme des Photostroms lässt sich nicht erklären durch die Annahme, dass die Polarisation der Elektrode noch nicht bis ins Innere eingedrungen war, denn der Dunkelstrom hat sich in dieser Zeit kaum geändert. Vielmehr sieht es aus, als ob der Effekt gesteigert wird durch die Entstehung der neuen Produkte in ähnlicher Weise wie auch durch Farbstoffe der Becquereleffekt gesteigert werden kann[1]. Es scheint weiter ob dieser Anstieg relativ am grössten ist für infrarotes und rotes Licht; doch haben wir diese Erscheinung nicht näher untersucht.

Theoretischer Teil.

Der Becquereleffekt an Kupferoxyd und Kupferoxydul ist schon öfters untersucht worden. Während die älteren Autoren wie z. B. Rigollot immer die Änderungen des Potentials bei Beleuchtung untersucht haben, waren Goldmann und Brodsky die ersten, die durch ihre eingehenden Untersuchungen klar machten, dass nur die Änderungen des Stromes bei konstant gehaltenem Potentiale der Elektrode eine für die bestrahlte Substanz wesentliche Grösse war. Speziell die Maximaländerung des Stromes bei bestimmter Beleuchtungsintensität, welche in der Nähe des absoluten Nullpotentials auftritt, erwies sich als eine Konstante, welche unabhängig war von der Wahl des Elektrolyten und dessen Konzentration sowie von der Wahl des Lösungsmittels. Angeregt durch die Ähnlichkeit, welche der Verlauf des Photostroms des Becquereleffekts in Abhängigkeit des Potentials der Elektrode mit dem des Hallwachsstroms des Photoeffekts von Alkalivakuumzellen in Abhängigkeit der angelegten Spannung besitzt, hielten Goldmann und Brodsky die Möglichkeit nicht für ausgeschlossen, dass auch der Photoeffekt von Kupferoxyd zustande käme durch die Emission von Elektronen aus der Elektrode unter dem Einfluss der Bestrahlung. Auf Grund dieser Hypothese entwarfen Goldmann und Brodsky ein ziemlich detailliertes Bild vom Mechanismus dieser Emission, mit dem sich alle damaligen Experimente beschreiben liessen. Durch Anwendung der Quantentheorie auf diesen Mechanismus liessen sich nun neue Experimente ersinnen, durch welche die Richtigkeit der Hypothese der Elektronenemission näher untersucht werden konnte.

Wie schon in meiner Abhandlung an die „Faraday Society" 1925 beschrieben ist, muss nach dem Einsteinschen Satz das Potential V_{max}, wobei keine Elektronen mehr hinaustreten können, eine Funktion

[1] Siehe M. H. Rigollot, Journ. de Physique (3) 6, 520 bis 525 (1897).

sein der Wellenlänge des Lichtes, mit dem die Elektrode bestrahlt wird, und zwar muss

$$eV_{\max} = h\nu + A,$$

worin h = die Plancksche Konstante, ν = die Frequenz des Lichtes, e = die Ladung des Elektrons und A = die Arbeit, die nötig ist, um ein Elektron aus dem Kupferoxyd freizumachen.

Wie nun aus den Kurven 8 und 9 hervorgeht, existiert eine derartige Abhängigkeit nicht. Obwohl der Wellenlängenunterschied der verschiedenen Bestrahlungen eine Potentialdifferenz von etwa 1·6 Volt erwarten liess, ist kaum ein systematischer Unterschied zwischen den Kurven verschiedener Wellenlänge zu beobachten. Der Mechanismus der Elektronenemission, wie Goldmann und Brodsky sich diesen dachten, kann also nicht richtig sein.

Allerdings ist noch nicht auszuschliessen, dass der Primäreffekt doch aus einer Freimachung von Elektronen bestehe. Man könnte sich denken, dass hierdurch eine Umladung von Teilchen zustande käme, wodurch chemische Prozesse in Wirkung gesetzt wurden. In Zusammenhang mit den Versuchen von Gudden und Pohl, die aus Änderungen der Leitfähigkeit von Stoffen unter Bestrahlungseinfluss gefunden haben, dass die Anzahl Elektronen, welche pro Zeiteinheit ausgeworfen werden, der Anzahl absorbierter Lichtquanten gleich ist, ist dann zu erwarten, dass die Quantenausbeute konstant sein muss für die verschiedenen Farben. Hierbei wird jedoch angenommen, dass die chemischen Prozesse unabhängig sind von der Austrittsgeschwindigkeit der Elektronen und nur abhängen von der Anzahl, welche pro Zeiteinheit frei werden.

Nun zeigen die Kurven 13 und 19 (die letztere nur in dem Wellenlängebezirke, wo der Reflexionskoeffizient des Kupferoxyduls als konstant zu betrachten ist), dass weder für Cuprioxyd noch für Kupferoxydul die Quantenausbeute auch nur annähernd konstant ist. Obwohl auch die Versuche von Gudden und Pohl für diejenigen Fälle, wo die untersuchte Substanz stark absorbierte oder ein gutes Leitvermögen hatte, keine Konstanz der Quantenausbeute lieferten, ist hier der Diskrepanz wohl so gross, dass man schliessen darf: entweder sind die chemischen Prozesse, welche nach der Ionisierung ausgelöst werden, von der Geschwindigkeit der freigemachten Elektronen wesentlich abhängig, oder der Primärprozess besteht überhaupt nicht in der Abspaltung von Elektronen.

Dieser letzte Schluss gewinnt noch etwas an Wahrscheinlichkeit durch die Versuche Bartons, welche zeigen, dass Kupferoxydul wohl seinen elektrischen Widerstand ändert unter dem Einflusse des Lichtes,

was also auf Elektronenabspaltung deuten könnte, dass aber die Wellenlängenabhängigkeit dieses Effektes verschieden ist von derjenigen des Becquereleffektes. Auch sagt Barton, dass nicht immer ein Widerstandseffekt auftritt, auch wenn der Becquereleffekt ganz normal ist. Von Kupferoxyd ist meines Wissens kein Einfluss des Lichtes auf den Widerstand bekannt.

Verwerfen wir also die Möglichkeit der Ionisierung, so bleibt noch die Möglichkeit der Anregung. Damit dürften die Schwierigkeiten bei der Deutung der Wellenlängenabhängigkeit fortfallen, denn es ist sehr wohl möglich und auch wahrscheinlich, dass die Reaktionsfähigkeit des angeregten Atoms von der Art und Weise der Anregung und also von der Wellenlänge des auffallenden Lichtes abhängt. Es ist ausserdem wohlbekannt, dass auch bei vielen anderen photochemischen Prozessen diese Hypothese nützlich ist und durch verschiedene Versuche gestützt wird[1]).

Nun aber gibt es noch viele Möglichkeiten für die Reaktionen, welche auf die Anregung folgen.

Betrachten wir erst den Fall des reinen Kupferoxyds. Es wird nützlich sein, erst genau auszumachen, wo wir den Effekt lokalisieren müssen. Wir wissen schon aus den Arbeiten Goldmanns und Brodskys, dass der Photoeffekt unabhängig ist vom Elektrolyt und von der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels; weiter, dass die Elektrode sich verhält wie eine Sauerstoff- oder eine Wasserstoffelektrode, so dass es den Anschein hat als ob die Anwesenheit von Hydroxylionen und Wasserstoffionen genügt, um mit der Elektrodensubstanz die Photoeffekte hervorzubringen.

Nun sind zwei Fälle denkbar: es kann der Effekt ein Oberflächeneffekt sein und unmittelbar von den genannten Ionen in der Flüssigkeit beeinflusst werden, oder der Photoeffekt kann überall in der Substanz, wo Licht absorbiert wird, auftreten und die Ionen der Flüssigkeit wirken nur indirekt, indem sie mit dem Elektrodenpotential die Sauerstoffkonzentration an der Elektrode bestimmen.

Goldmann und Brodsky stellten sich auf den Standpunkt der Oberflächenwirkung im Anschluss an ihre Auffassung, dass der Becquereleffekt eine Art Hallwachseffekt sei.

Es sind aber verschiedene Gründe anzugeben, welche darauf hinweisen, dass der Photoeffekt in der ganzen Masse, wo Licht absorbiert

[1]) Siehe die verschiedenen Arbeiten in der Zeitschr. f. physik. Chemie **120**. Photochemische Reaktionen in Flüssigkeiten und Gasen. Allgemeine Diskussion der Faraday-Society.

wird, auftritt. Erstens wäre es, wenn man ein Oberflächeneffekt annimmt, unverständlich, dass der Photostrom so lange dauern kann, denn schon nach wenigen Minuten muss die Oberflächenschicht vollkommen umgesetzt sein. Man kann z. B. im Fall des CuO-Effekts noch einen beträchtlichen Photostrom beobachten, wenn die Farbe der Elektrode schon von schwarz ganz rötlich geworden ist, was darauf hindeutet, dass selbst auch tiefere Schichten der Elektrode umgesetzt worden sind. Durch einige Dauerversuche liess sich dieses Resultat bestätigen. Nimmt man an, dass die Umsetzung durch den photoelektrischen Strom quantitativ erfolgt, so war in ungefähr 100 Minuten ein Drittel des auf das Platin niedergeschlagenen Kupferoxyds in Kupferoxydul verwandelt worden, wobei der Photostrom allmählich auf ein Viertel seines ursprünglichen Wertes zurückgegangen war. In einem zweiten Versuch, wobei mit einer andern Farbe bestrahlt wurde, war in 270 Minuten 33% des Kupferoxyds verbraucht und der Photostrom war auf 23% seines Anfangswertes heruntergefallen. Während nun Oberflächeneffekte, wie z. B. der Hallwachseffekt oder die thermische Elektronenemission ausserordentlich empfindlich sind gegen auch nur teilweise Änderung der Oberfläche, wobei es sich um eine einatomige Schicht handelt, so kann im Falle des Becquereleffektes von einem Oberflächeneffekte gar nicht die Rede sein. Auch liegt die Sache nicht etwa so, dass wohl die Oberfläche sich schnell teilweise zersetzt, dann aber durch Diffusion ein Gleichgewicht entsteht, wodurch die weitere Zersetzung der Oberfläche nur langsam stattfinden kann, denn nach Unterbrechung der Beleuchtung während einiger Minuten konstatiert man keine Erholung der Zelle.

Zweitens aber gibt es noch mehr direkte Versuche, die eine Aussage geben, dass kein Oberflächeneffekt vorliegt. Es sind nämlich Becquereleffekte nachgewiesen worden bei Bestrahlung der Hinterseite einer Elektrode, welche also nicht mit der Flüssigkeit in Berührung stand. Dergleichen Versuche an Cu_2O sind z. B. von V. P. Barton ausgeführt worden, wobei die Elektrode sicherlich so dick war, dass kein Licht durch sie an die andere Seite gelangen konnte[1]). Wir müssen also annehmen, dass der Primäreffekt überall, wo in der Elektrode Licht absorbiert wird, eine Umsetzung des Elektrodenmaterials verursachen kann. Bei dieser Umsetzung ändert sich die Sauerstoffkonzentration.

Nun ist durch die Potentialdifferenz Elektrode-Flüssigkeit und die Hydroxylionenkonzentration bei gegebener Temperatur die Sauerstoff-

[1]) Siehe V. P. Barton, Phys. Rev. **23**, 337 bis 344 (1924), Nr. 3.

konzentration an der **Oberfläche** der Elektrode eindeutig bestimmt. Daher muss, wenn man das Potential und die OH^--Konzentration konstant hält, ein elektrischer Strom auftreten, um den an die Oberfläche gelangenden Sauerstoff abzuführen bzw. im Falle der Cu_2O-Elektrode den aus der Oberfläche weggeführten Sauerstoff zu ersetzen.

Nach welchem Gesetze geschieht nun diese Umsetzung der Elektrodensubstanz?

Wir müssen hierbei streng unterscheiden zwischen der primären Lichtreaktion von CuO, wobei Cu_2O als Endprodukt auftritt und der von Cu_2O, wobei CuO als letztes Produkt entsteht, denn der Reaktionsmechanismus, wobei Cu_2O entsteht, ist keineswegs der umgekehrte des Reaktionsmechanismus bei der Bildung von CuO, wie aus den Anlaufkurven ohne weiteres folgt. Während bei Bestrahlung von CuO sofort ein kräftiger Strom auftritt, was bedeutet, dass sofort Sauerstoff freigemacht wird, setzt bei Bestrahlung von Cu_2O der Strom erst allmählich ein, was bedeutet, dass bei dem Primäreffekt keine Änderung der Sauerstoffkonzentration stattfindet.

Es ist nun schwerlich anzunehmen, dass der Primäreffekt lediglich in einer Anregung eines Cu_2O-Komplexes bestehe, welche angeregten Komplexe nur geringe Wahrscheinlichkeit haben, um mit Sauerstoff zu reagieren und sich so allmählich anhäufen bis ein Gleichgewicht entstanden ist. Für diese Erklärung müsste doch der angeregte Zustand eine Lebensdauer von mehreren Sekunden haben, was nach unserer Kenntnis keineswegs der Fall sein kann. Es liegt viel näher anzunehmen, dass die Primärreaktion vom Typus $Cu_2O \rightarrow CuO + Cu$ ist, wobei ein neutrales Kupferatom abgespalten wird (es muss ja eine Substanz entstehen, welche oxydationsfähig ist). Das entstandene oxydationsfähige Kupfer, das selbst keine Photoeffekte aufweist in dem in Betracht kommenden Wellenlängegebiet, reagiert dann sekundär rein chemisch mit dem vorhandenen Sauerstoff und bildet als erste Oxydationsstufe wieder Cu_2O zurück, vielleicht auch unmittelbar CuO. Zwischen diesen beiden Reaktionen kann man nicht ohne weiteres entscheiden; man könnte etwa denken, dass bei niedrigen Elektrodenpotentialen Cu_2O, bei hohen Potentialen sofort CuO entstehe. Es wäre vielleicht möglich dieses zu prüfen, wenn es gelingt, genauere Daten für die Anlaufkurven zu bekommen. Augenblicklich ist nur das ziemlich sicher, dass die Anlaufkurve des Cu_2O-Effekts als eine Gerade anfängt, also nicht etwa durch eine quadratische oder eine Wurzelformel beherrscht wird. Nehmen wir nun die Gleichung an: $2\,Cu + O = Cu_2O$, so wäre, wenn jede primäre Lichtreaktion nur ein Cu-Atom frei machte, ein quadra-

tischer Anstieg zu erwarten und wir würden gezwungen anzunehmen, dass durch das Licht je zwei Atome frei werden, sei es, dass diese beiden unmittelbar durch ein Lichtquant entstehen, oder dass das Entstehen eines Atoms das Entstehen eines anderen in nächster Nähe vorbereitet. In diesem Falle entsteht dann eine Korrelation zwischen dem räumlichen Vorkommen der Cu-Atome, das Massenwirkungsgesetz von Guldberg und Waage ist nicht ohne weiteres anwendbar, und wir erhalten wieder einen linearen Anstieg der Anlaufkurve.

Nehmen wir andererseits die Gleichung $Cu + O = CuO$ an, so ist in allen Fällen der Primärreaktion der lineare Anstieg gesichert.

Eine viel grössere Schwierigkeit entsteht aber, wenn wir versuchen die Abhängigkeit der Photoeffekte vom Elektrodenpotential, also von der Sauerstoffkonzentration, zu erklären.

Betrachten wir erst den Fall des reinen CuO-Effektes. Wie ich schon in der Abhandlung für die „Faraday Society" angedeutet habe, kann man sich denken, dass CuO durch Bestrahlung in Kupfer und Sauerstoff zerlegt wird. Dieses Kupfer reagiert dann mit dem CuO und gibt Cu_2O; daneben ist es analog wie beim Cu_2O-Effekte imstande wieder einen Teil des anwesenden Sauerstoffs zu binden, wobei CuO oder Cu_2O gebildet werden können. Endlich kann auch Cu_2O mit Sauerstoff reagieren, aber wie schon in obengenannter Abhandlung gesagt, ist diese Reaktion bei den in Frage kommenden Temperaturen zu vernachlässigen, weil Cu_2O eine ziemlich stabile Substanz ist. Allerdings ist hierbei nicht in Betracht gezogen, dass Cu_2O unter Einfluss des Lichts schnell mit Sauerstoff reagiert. Dadurch wird aber doch die Beweisführung nicht geändert, denn erstens sind die Mengen Cu_2O, welche entstehen, im Anfang des Prozesses ganz zu vernachlässigen gegen das vorhandene CuO, zweitens können wir arbeiten mit rotem oder ultrarotem Licht, wobei die Empfindlichkeit der Cu_2O-Reaktion nur sehr gering ist gegen die der CuO-Reaktion, und endlich geben die Versuche praktisch dieselbe Spannungsabhängigkeit für eine Elektrode aus CuO auf Platin und für eine aus oxydiertem, massivem Kupfer, von welchen Elektroden die erste aus reinem CuO besteht, die zweite aber einen gewissen Gehalt an Cu_2O besitzt.

Es wird nun in der genannten Abhandlung versucht, die Spannungsabhängigkeit zu erklären, indem in Betracht gezogen wird, dass die Menge des vom Kupfer wieder gebundenen Sauerstoffs von der vorhandenen Sauerstoffkonzentration selbst abhängt, welche letzte durch das Elektrodenpotential bedingt wird. Sei c die Konzentration der

Kupferatome, I die Intensität des Lichts, C die Konzentration des Sauerstoffs, und nehmen wir an, dass die Gleichungen gelten:

$$CuO + \text{Licht} \rightarrow Cu + O$$
$$Cu + CuO \rightarrow Cu_2O$$
$$Cu + O \rightarrow CuO$$
$$2\,Cu + O \rightarrow Cu_2O$$

mit den bzw. Reaktiongeschwindigkeitskonstanten α, k_1, k_2 und k_3, so ist

$$\frac{dc}{dt} = \alpha I - k_1 c - k_2 c C - k_3 c^2 C,$$

und für den stationären Zustand muss $\frac{dc}{dt} = 0$ sein.

Nennen wir weiter den pro Zeiteinheit freiwerdenden Sauerstoff Δ, so ist $\Delta = \alpha I - k_2 c C - k_3 c^2 C$, in dem stationären Zustand ist also Δ gleich $k_1 c$. Aus der ersten Gleichung folgt weiter, dass im stationären Zustand

$$c = -\frac{1}{2}\,\frac{k_1 + k_2 C}{k_3 C} + \sqrt{\frac{(k_1 + k_2 C)^2}{4\,(k_3 C)^2} + \frac{\alpha I}{k_3 C}}$$

oder $$\Delta = k_1 c = \frac{k_1}{2\,k_3 C}\left\{\sqrt{(k_1 + k_2 C)^2 + 4\,\alpha I\, k_3 C} - k_1 + k_2 C\right\}.$$

Da die Versuche ergeben, dass Δ ungefähr I proportional ist, dürfen wir die Wurzelformel entwickeln, und es folgt:

$$\Delta = \frac{k_1\,\alpha I}{k_1 + k_2 C},$$

woraus wir sehen, dass die Konstante k_3 weggefallen ist. Die zu k_3 gehörige Reaktion ist also unvereinigbar mit der Tatsache, dass der Photostrom der Lichtintensität proportional ist.

Es folgt weiter, dass für sehr kleine Werte von C Δ sich dem Grenzwert αI nähert, was ohne weiteres klar ist, und für sehr grosses C nimmt Δ ungefähr umgekehrt proportional mit C ab. Δ erreicht den Wert $\frac{1}{2}\,\alpha I$ für $k_2 C = k_1$, und experimentell findet man diesen Wert bei einem Potential von ungefähr $+ 0{\cdot}2$ Volt absolut. In der Voraussetzung, dass die Konzentration C der Konzentration des Sauerstoffs an einer reinen Sauerstoffelektrode proportional ist, welche durch die Nernstsche Formel wiedergegeben wird (eine Art Henrys Gesetz) so können wir schreiben

$$C = C_0 \cdot 10^{\frac{V}{0{\cdot}029}},$$

woraus folgt, dass schon für $V = 0{\cdot}258$ der Wert von C 100mal so gross ist wie für $V = 0{\cdot}200$ und also Δ von dem Werte $\frac{1}{2}\alpha I$ auf den Wert $\frac{1}{101}\alpha I$ zurückgegangen sein muss.

Dieses nun ist, wie aus der Kurve in Fig. 16 ersichtlich, überaus nicht der Fall, so dass diese chemische Erklärung der Potentialabhängigkeit wohl qualitativ die Erscheinungen erklären kann, aber quantitativ gänzlich versagt. Auch wenn man andere Reaktionsgleichungen wählt mit anderen Konstanten, z. B. molekularen Sauerstoff einführt (obwohl es nicht wahrscheinlich ist, dass Sauerstoff in molekularem Zusammenhang in einem Kupferoxydgitter besteht), kann man eine Erklärung dieser Art nicht retten. Nach der Nernstschen Formel tritt eine so starke Änderung der Sauerstoffkonzentration und dadurch des Photoeffekts bei Änderung des elektrischen Potentials der Elektrode auf, dass keine chemische Theorie dieses genügend zu mildern vermag.

Wie schon in der Abhandlung für die „Faraday Society" gesagt wurde, kann man nun zweifeln an der Gültigkeit der Nernstschen Formel in diesem Falle; es zeigen ja bekanntlich Sauerstoffelektroden verschiedene Abnormalitäten[1]). Auch kann man den Einwand erheben, dass hier kein reversibler Prozess vorliegt, also überhaupt die Nernstsche Formel nicht anwendbar ist, und endlich kann man hinweisen auf die Änderungen die der Elektrolyt durch den Dunkelstrom erfährt, wodurch an der Elektrode die OH^--Ionenkonzentration sich ändert und die Lösung also nicht mehr als neutral zu betrachten ist.

Dieses letzte Bedenken lässt sich leicht beseitigen, denn wie schon Goldmann und Brodsky gezeigt haben, kann man durch Hinzufügung von neutralen Reduktions- oder Oxydationsmitteln am Elektrolyt das Potential der Elektrode bei Stromlosigkeit verschieben, und es ergibt sich dieselbe Abhängigkeit des Photoeffekts vom Elektrodenpotential, wobei der Polarisationsstrom aber seine Intensität, ja selbst sein Vorzeichen geändert hat.

Die beiden anderen Einwände sind nicht so einfach zu widerlegen. Indessen sind die genannten Abnormalitäten an Sauerstoffelektroden hauptsächlich Abweichungen des Potentials vom berechneten, welche aber für jede Elektrodensubstanz für sich ziemlich konstant sind. Hier handelt es sich aber um Potentialdifferenzen bei gleichem Material. Was weiter die Frage der Reversibilität betrifft, so liegen doch zahlreiche ähnliche Fälle vor, bei denen ebensowenig eine strenge Um-

[1]) Siehe z. B. Müller-Pouillet, Lehrbuch der Physik IV, 1, S. 580, 1909.

kehrbarkeit besteht, und wobei dennoch die Nernstsche Formel die Erscheinungen genügend richtig beschreibt. Man möge dabei bedenken, dass es sich hier nicht handelt um Tausendstel oder Hundertstel Volt, sondern um mehrere Zehntel Volt, wobei zu erwarten wäre, dass die Nernstsche Formel doch wenigstens die Grössenordnung der Konzentrationsänderung des Sauerstoffs an der Elektrode richtig wiedergäbe.

Indessen ist bei unseren Rechnungen über die Geschwindigkeit der chemischen Reaktionen die Sache wohl zu einfach dargestellt, denn wir müssen nicht vergessen, dass alle diese Vorgänge in einer kristallinischen Masse stattfinden und also vermutlich überhaupt nicht von chemischen Volumreaktionen zwischen Molekülen die Rede sein kann. Vielmehr müssen wir uns denken, dass gewisse Verschiebungen in einem Ionengitter stattfinden, gewisse Umladungen geschehen, wodurch neue Gruppierungen entstehen, die weniger Sauerstoff enthalten, welcher Sauerstoff schliesslich nach aussen abgeführt werden muss. Dazu kommt, dass die Nernstsche Formel nur besagt, wie sich die Sauerstoffkonzentration an der Grenzfläche ändert, während es ganz unsicher ist, inwieweit die Konzentration des gelösten Sauerstoffs im Kupferoxyd der Konzentration an der Oberfläche proportional zu setzen ist und überhaupt auf welche Weise die Anwesenheit des überschüssigen Sauerstoffs gedacht werden muss.

Sehen wir uns einmal näher an, was von den kristallinischen Strukturen von CuO und Cu_2O bekannt ist. Bragg und speziell P. Niggli[1]) haben sich mit den röntgenographischen Untersuchungen dieser Substanzen eingehend beschäftigt.

CuO oder Tenorit kristallisiert triklin und ist aufzufassen als ein deformiertes Steinsalzgitter mit $a:b:c = 0{\cdot}8983:1:1$ und mit den Winkeln $\alpha = 85^\circ\,21'$, $\beta = 86^\circ\,25'$, $\gamma = 93^\circ\,35'$. Cu_2O oder Cuprit ist kubisch.

In beiden Fällen liegen die Cu-Atome in einem kubischen (bei CuO pseudokubischen) flächenzentrierten Gitter, wie es auch in gediegenem Kupfer der Fall ist. Während aber in CuO auch die Sauerstoffatome in einem flächenzentrierten Gitter liegen, sind sie in Cu_2O in einem raumzentrierten Gitter eingeordnet; die Koordinaten sind

für den Sauerstoff $\begin{matrix} 0 & 0 & 0 \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{matrix}$ und für das Kupfer $\begin{matrix} \frac{1}{4} & \frac{1}{4} & \frac{1}{4} \\ \frac{3}{4} & \frac{3}{4} & \frac{1}{4} \\ \frac{3}{4} & \frac{1}{4} & \frac{3}{4} \\ \frac{1}{4} & \frac{3}{4} & \frac{3}{4}. \end{matrix}$

[1]) Zeitschr. f. Kristallographie **57**, 253 bis 299 (1922).

Jedes Sauerstoffatom liegt also in der Mitte eines Tetraeders von Kupferatomen, und jedes Kupferatom hat in seiner Nähe zwei einander diametral gegenüberstehende Sauerstoffatome, während alle anderen Sauerstoffatome viel weiter entfernt sind. Die Abstände zwischen den Kupfer- und den Sauerstoffatomen sind für CuO bzw. 1·87 Å, 2·33 Å und 2·33 Å, für Cu_2O beträgt der kürzeste Abstand $Cu - O$ 1·85 Å. Die Volumina der Elementarwürfel sind für Cu_4O_2 $77{\cdot}34 \cdot 10^{-24}$ cm³ und für Cu_4O_4 $80{\cdot}97 \cdot 10^{-24}$ cm³. Um also von CuO nach Cu_2O überzugehen, muss das Vierpunktgitter des Sauerstoffs in ein Zweipunktgitter verwandelt werden. Dabei erfährt das System eine ziemlich starke Deformation, aber interessanterweise nur eine geringe Volumenkontraktion. Es ist möglich, allmählich von dem einen Gitter schliesslich auf das andere überzugehen, denn es sind Pseudomorphosen bekannt von CuO nach Cu_2O.

Wie muss man sich nun die Elektrodensubstanz vorstellen? Es besteht diese nicht aus einem einzigen Kristall sondern aus vielen sehr kleinen Kristallen, denn die Masse ist mikro- oder kryptokristallinisch. Das Raumgitter der Atome zeigt also zahllose Fehlerstellen dort, wo die einzelnen Kriställchen ineinander übergehen und es ist zu erwarten, dass an diesen Stellen das Gitter am leichtesten zu deformieren ist. Es scheint mir deshalb auch wahrscheinlich, dass die Lichtreaktion an Stellen dieser Gitterfehler stattfindet, etwa analog dem, was bei den Lenardschen Phosphoren der Fall ist, und es wäre interessant zu prüfen, ob vielleicht ein schön ausgewachsenes Kristall von Tenorit eine andere Lichtempfindlichkeit zeigt als das gewöhnliche, durch einfache Oxydation von Kupfer entstandene Kupferoxyd. Mir selber stand leider kein brauchbares Kristall zur Verfügung um dieses Experiment ausführen zu können.

Wie steht es nun mit der Stabilität eines solchen Konglomerats? Betrachtet man das System CuO, Cu_2O und gasförmigen Sauerstoff, so gibt es bei jeder Temperatur einen bestimmten Grenzdruck des Sauerstoffs, unterhalb dessen nur Cu_2O und oberhalb dessen nur CuO stabil ist, denn nach den Untersuchungen von H. S. Roberts und und F. Hastings Smyth[1]) gibt es keine festen Lösungen von CuO und Cu_2O. Liegt nun ein einheitliches, fehlerfreies Gitter vor, so ist dieses Gitter als stabil zu betrachten, wenn nur an seinem Rande wenigstens eine Oberflächenkonzentration des Sauerstoffs besteht, welche korrespondiert mit dem bei der Temperatur des Gitters gehörenden

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **42**, 2582 (1920); **43**, 1061, C (1921); I 560, I 923 (1922).

Grenzdruck. Haben wir nun ein Konglomerat von Kristallen, so muss, wenn nicht einwertiges Kupfer auftreten soll, jedes Kriställchen an seinem Rande wieder wenigstens diese Sauerstoffkonzentration finden und das Konglomerat wird neben der stöchiometrisch geforderten Sauerstoffmenge noch okkludierten Sauerstoff erhalten müssen. Wohl sind diese gelösten Mengen nur ein kleiner Bruchteil des sämtlich anwesenden Sauerstoffs, doch andererseits sind sie sicher nicht zu vernachlässigen. Aus der Hochvakuumtechnik ist nur allzugut bekannt, welche beträchtlichen Mengen Gas in einer festen Substanz okkludiert sein können und wir wissen, dass Kupferoxyd sehr leicht Gase absorbieren kann. Experimentelle Daten hierüber liefern die Atomgewichtsbestimmungen des Kupfers, bei welchen man CuO reduziert zu Cu und das Gewichtsverhältnis $\frac{Cu}{CuO}$ bestimmt. So fand z. B. Richards[1]), wenn er nicht für okkludiertes Gas korrigierte, ein Atomgewicht von 63·25, während das Atomgewicht wirklich 63·57 ist, so dass das Kupferoxyd etwa 0·5% mehr Sauerstoff enthielt als stöchiometrisch berechnet wurde.

Was geschieht nun mit der CuO-Masse, wenn wir bei konstanter Temperatur den äusseren Sauerstoffdruck allmählich verringern? Dabei können wir zwei einfache Grenzfälle unterscheiden. Einmal kann die thermische Reaktionsgeschwindigkeit $CuO \rightarrow Cu_2O +$ Sauerstoff gross sein gegen die Diffusionsgeschwindigkeit des absorbierten Sauerstoffs, oder es kann umgekehrt diese Diffusionsgeschwindigkeit gross sein gegen die Reaktionsgeschwindigkeit. Man muss sich dabei diese Diffusion des Sauerstoffs wohl so vorstellen, dass der Sauerstoff sich nur den einzelnen Kristallen entlang bewegen kann, in analoger Weise wie bei den schönen Versuchen von Frau Obruchewa[2]) das radioaktive Blei auch nur längs der Kristalle des gewöhnlichen Bleis diffundierte. Der erste Fall wird am leichtesten bei hoher Temperatur, der zweite bei niedrigen Temperaturen auftreten, denn die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante wächst ja ungefähr exponentiell mit der Temperatur an, während die Diffusionskonstante etwa proportional der Quadratwurzel der absoluten Temperatur ist. Ist nun dieser erste Fall verwirklicht, so wird, wenn wir den Sauerstoffdruck so weit verringert haben, dass der Grenzwert unterschritten ist, bei dem Cu, Cu_2O und O_2 im Gleichgewicht sind, die CuO-Masse sofort vom Rande aus zerfallen.

[1]) Proc. Amer. Acad. **26** (1891).
[2]) Nature **1925**.

Liegt aber der zweite Fall vor, so wird wohl nach dem Passieren des Grenzdruckes das Gitter labil werden und anfangen sich allmählich zu zersetzen, aber durch das starke Überwiegen der Diffusionsgeschwindigkeit über die Reaktionsgeschwindigkeit wird es möglich sein der ganzen Masse ihren gelösten Sauerstoff zu entziehen. Die Substanz wird dann gleichmässig, ähnlich wie eine radioaktive Substanz zerfallen, durch die ganze Masse hindurch wird bald hier bald dort das Gitter umstürzen und in die Cu_2O-Konfiguration übergehen und bei genügender Verringerung des äusseren Sauerstoffdrucks kann auf ähnliche Weise sogar das Cu_2O in Kupfer übergehen.

Genauer betrachtet liegen die Verhältnisse folgendermassen.

Nennen wir den Grenzdruck des Systems $4\,CuO \rightleftarrows 2\,Cu_2O + O_2$ P_0, und sei P der Sauerstoffdruck am Rande der Kupferoxydmasse, welche wir einfachheitshalber nur von einer Ebene begrenzt denken wollen (lineares Diffusionsproblem). Nun wird in einem Volumelemente pro Sekunde eine Menge Sauerstoff frei werden gleich $v(P_0 - p)$, wobei v die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante ist und p der Druck im Volumelemente. Sei nun k die Diffusionskonstante, so muss

$$v\,(P_0 - p) = k\,\frac{d^2 p}{d x^2}$$

sein, wenn x der Abstand vom Volumelement bis zum Rande ist. Integration und Anpassung an die Bedingung, dass am Rande der Druck P ist, gibt

$$p = (P - P_0)\,e^{-x\sqrt{\frac{v}{k}}} + P_0.$$

Ist nun $\frac{v}{k}$ sehr gross, so wird schon für sehr kleine Werte von x der Druck p praktisch gleich P_0 werden und der erste Fall liegt vor. Ist dagegen $\frac{v}{k}$ sehr klein, was bei niedrigen Temperaturen zutrifft, so wirkt eine Druckerniedrigung $(P - P_0)$ viel weiter durch und wir haben den zweiten Fall.

Diesen Fall haben wir nun auch beim Becquereleffekt von Kupferoxyd. Durch Änderung der Elektrodenspannung beeinflussen wir den Sauerstoffdruck P an der Grenze der Elektrode und dadurch auch die Konzentration des absorbierten Sauerstoffs durch die ganze Masse. Der Verlauf des Dunkelstroms (vgl. Fig. 14b) zeigt deutlich, wie nach einer plötzlichen Änderung der Elektrodenspannung die Elektrode erst schnell, dann langsam Sauerstoff abgibt oder aufnimmt, bis endlich das Gleichgewicht wieder erreicht ist.

Atomistisch denke ich mir den Verlauf so, dass der Sauerstoff als O^{--}-Ion den Gittergrenzen entlang wandert und sich an der Elektrodengrenze ein Gleichgewicht einstellt, wobei $O^{--} + H^{+} \rightleftarrows OH^{-}$.

Ohne tiefer auf den Mechanismus des Becquereleffektes einzugehen, können doch durch thermodynamische Überlegungen gewisse Gesetzmässigkeiten hergeleitet werden. Wir wollen einfachheitshalber eine Zelle betrachten, deren eine Elektrode eine Platinelektrode mit CuO bedeckt ist, die andere eine Platinsauerstoffelektrode, und wir wollen den Sauerstoffdruck P dieser zweiten Elektrode so wählen, dass er dem Druck, mit welchem wir die CuO-Elektrode im Gleichgewicht denken können, gleich ist. Wird nun ein Grammolekül Sauerstoff an der CuO-Elektrode durch Licht freigemacht, so führen wir es durch Elektrolyse nach der zweiten Elektrode über und lassen es in gasförmigem Zustande mit dem Druck P entweichen. Da wir nun den Sauerstoffdruck an der zweiten Elektrode dem Sauerstoffdruck, mit dem das CuO im Gleichgewicht steht, gleich gemacht haben, so können wir den Prozess vereinfachen und uns denken, dass der Sauerstoff sofort an der CuO-Elektrode in Gas vom Druck P übergeht.

Welche Energie hat nun dabei das Licht minimal zu liefern? Ohne Licht würde das CuO-Gitter, wenn nur der Druck P grösser ist als der Grenzdruck P_0, in stabilem Gleichgewicht sein, mit Licht zersetzt es sich. Nun können wir dieses so auffassen, dass das Licht irgendwie einwirkt auf die Bindungskräfte zwischen Cu und O in dem Sinne, dass der Sauerstoff weniger fest gebunden wird. Um nun durchrechnen zu können, welche Mindestenergie das Kraftfeld zu liefern hat, um ein Grammol Sauerstoff frei zu machen, vereinfachen wir das Bild und zerlegen es in die folgenden Stufen: Erstens denken wir uns das Gitter im Gleichgewicht mit Sauerstoff von dem Grenzdruck P_0; zweitens denken wir uns Sauerstoff vom Druck P, und drittens denken wir uns ein fiktives Kraftfeld, das die Lichtwirkung ersetzt, wodurch ein Gleichgewicht zwischen P_0 und P entsteht.

Es ist nun möglich, auf isothermem und umkehrbarem Wege das Gitter zu zerlegen und Sauerstoff vom Druck P frei zu machen. Dabei hat das Kraftfeld die isotherme Kompressionsarbeit zu liefern um ein Grammol Sauerstoff vom Druck P_0 auf den Druck P zu bringen.

Sei nun T die Temperatur des Kupferoxyds, und wenden wir das Gesetz $PV = RT$ an, was bei den in Frage kommenden Drucken sicher erlaubt ist, so ist diese Kompressionsarbeit

$$RT \lg \frac{P}{P_0} \qquad (1)$$

und dieses ist also die untere Grenze für die Energie, welche durch das Licht geliefert werden muss um ein Grammolekül Sauerstoff überzuführen.

Welche mechanische Arbeit vermag nun umgekehrt das Licht höchstens zu liefern? Dafür ist es am einfachsten, uns statt der einfallenden Strahlung einen schwarzen Körper zu denken mit einer solchen Temperatur, dass für die betrachtete Farbe die Strahlungsdichte gerade gleich der Strahlungsdichte der einfallenden Strahlung ist. Diese Temperatur nennen wir T_s (Äquivalenttemperatur der einfallenden Strahlung). Den schwarzen Körper lassen wir weiter in umkehrbarer Weise mit dem Kupferoxyd der Temperatur T in Wechselwirkung treten. Führen wir nun q Kalorien der einfallenden Strahlung über den schwarzen Körper dem Kupferoxyd zu, so können höchstens

$$q \frac{T_s - T}{T_s} \tag{2}$$

Kalorien in mechanische Arbeit umgesetzt werden. Kombinieren wir Gleichung (1) mit Gleichung (2), so sehen wir, dass, um ein Grammolekül Sauerstoff umzusetzen, das Licht eine Energie zu liefern hat

$$q \geqslant \frac{T_s}{T_s - T} RT \lg \frac{P}{P_0}. \tag{3}$$

Aus dieser Ungleichung sind mehrere wichtige Schlüsse zu ziehen. Erstens zeigt sie, dass der Photostrom unmöglich der Lichtintensität streng proportional sein kann, denn die Temperatur T_s wird immer niedriger, je schwächer die Intensität ist, und wir brauchen immer mehr Strahlungsenergie um ein Grammol umzusetzen. Für $T_s = T$, ist endlich keine Reaktion mehr möglich, was sofort klar ist. Bei den üblichen Versuchen aber liegt T_s zwischen 2000° und 3000° absolut und da T ungefähr gleich 290° absolut ist, liegt der Faktor $\frac{T_s - T}{T_s}$ zwichen 0·85 und 0·90, eine Änderung also von etwa 6%. Es entspricht einem Temperaturintervall von 2000° bis 3000° absolut, aber einem so grossen Intensitätsintervall, dass diese Abweichung der Proportionalität ganz unter den Messfehler verschwindet.

Zweitens folgt aus der Ungleichung, dass bei den in Betracht kommenden Temperaturen und bei gleicher Intensität des Lichtes blaues Licht wirksamer sein muss als rotes, denn das blaue Licht hat eine höhere Äquivalenttemperatur. Auch dieser Einfluss spielt aber nur eine untergeordnete Rolle.

Anders liegt es mit dem Einfluss des Druckes P. Wenn wir das Elektrodenpotential nur um wenige Zehntel Volt ändern, ändert sich der Druck P um mehrere Zehnerpotenzen, denn wir müssen bei der Nernstschen Formel

$$E = E_0 - \frac{RT}{Fn} \lg \frac{P}{P_0} \tag{4}$$

O_2 als vierwertig negativ betrachten, d. h. $n = 4$ setzen. Es ist also ein grosser Einfluss des Elektrodenpotentials zu erwarten und es ist zu versuchen, ob man vielleicht die experimentell gefundene Abhängigkeit vom Potential hierauf zurückführen kann.

Um nun dieses Problem numerisch durchrechnen zu können, müssen wir erstens den Grenzdruck P_0 bei 290° abs. kennen, und zweitens wissen, welches Potential E_0 bei diesem Druck gehört.

Der Grenzdruck P_0 lässt sich nur durch Extrapolation aus den bei höheren Temperaturen gemessenen Werten ableiten. L. Wöhler[1]), H. S. Roberts und F. Hastings Smyth[2]) und E. Moles und M. Payá[3]) haben das Gleichgewicht CuO, Cu_2O, O_2 untersucht. Aus diesen Arbeiten kann man entnehmen, dass für 960° C P_0 ungefähr 49 mm Hg beträgt. Wir können nun weiter für die Extrapolation die Clapeyronsche Formel benutzen und dabei in erster Annäherung die Bildungswärme von CuO aus Cu_2O und O_2 als unabhängig von der Temperatur ansehen. Diese Voraussetzung ist wohl nicht allzu bedenklich, denn Roberts und Hastings Smith geben an, dass bei 1000° C pro Grammmol CuO 15·18 kgcal. frei werden, während Thomsen in seinem Buch über Thermochemie angibt, dass bei Zimmertemperatur 18·30 kgcal. entwickelt werden. Wir wollen nun das Temperaturintervall in zwei gleiche Teile teilen, und annäherungsweise für den einen 15·18 kgcal., für den andern 18·30 kgcal. annehmen. Auf diesem Wege finden wir für $T = 290$ $P_0 \approx 10^{-42}$ Atm. Hätten wir einfach das Mittel der beiden Werte für die Reaktionswärme genommen, so hätten wir den Wert $P_0 \approx 10^{-40}$ Atm. gefunden; die erste Auffassung dürfte aber etwas sicherer sein.

Welchem Potential entspricht nun dieser Druck? Förster gibt in seinem Buche über Elektrochemie an, dass eine Wasserstoffelektrode von 1 Atm. gegen eine neutrale Lösung bei Zimmertemperatur ein Potential von — 0·141 Volt abs. hat (normal Kalomelektrode gleich + 0·560 Volt gesetzt). Da nun weiter die theoretische EMK der Knall-

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **12**, 784 (1906).
[2]) Journ. Amer. Chem. Soc. **42**, 2582 (1920); **43**, 1061 C (1921); I, 560, 923 (1922).
[3]) Anales soc. Espanola Fis quim **20**, 563—570 (1922).

gaskette 1·237 Volt beträgt, hat also eine Sauerstoffelektrode von 1 Atm. ein Potential von + 1·096 Volt abs. Jede Zehnerpotenz im Druck gibt eine Potentialdifferenz von $\frac{0.058}{4} = 0.0145$ Volt, so dass ein Druck von 10^{-42} Atm. ein Potential gibt von $1.096 - 42 \cdot 0.0145 = +0.488$ Volt ($P_0 = 10^{-40}$ Atm. gibt + 0·516 Volt).

Wir sind nun imstande, mit Hilfe der Formeln (3) und (4) eine Linienschar zu zeichnen, welche die minimale Lichtarbeit angibt, die thermodynamisch gefordert wird, um ein Grammol CuO in Cu_2O und Sauerstoff zu zersetzen, als Funktion der Spannung E und der Strahlungstemperatur T_s bei gegebener Temperatur T des Oxyds.

Andererseits können wir auf quantentheoretischem Wege einen Maximalwert für diese Lichtarbeit herleiten.

Aus der Tabelle auf S. 268 geht hervor, dass die Quantenausbeute im allgemeinen recht gering ist und nur im Violetten bei sehr günstigem Elektrodenpotential einen Wert nahe an 10% erreicht, d. h. dass auf 10 $h\nu$ der absorbierten Strahlung ein Sauerstoffatom freigemacht wird. Dadurch erscheint es mir sehr unwahrscheinlich, dass unsere Photoreaktion zur Klasse der Kettenreaktionen gehören sollte, welche doch meistens überraschend hohe Quantenausbeuten zeigen. Nehmen wir also an, dass jedes $h\nu$ höchstens ein Sauerstoffatom frei machen kann, so können wir in der oben angedeuteten Linienschar für jedes ν eine Gerade ziehen, welche die maximale Lichtarbeit angibt, welche die Quantentheorie für die Zersetzung eines Grammoleküls CuO fordert[1]. Wo so eine Gerade eine thermodynamische Linie schneidet, entsteht ein wichtiger Punkt, denn bei dem hierzu gehörigen Potential und der gehörigen Strahlungsdichte ist ein $h\nu$ gerade imstande, die durch die Thermodynamik geforderte Energie zu liefern. Für höhere Potentiale ist ein Photoeffekt nur möglich, wenn die Energien von mehr als einem Lichtquant miteinander zusammenwirken können, um ein Sauerstoffatom zu lösen. Dann aber kann auch in erster Annäherung keine Proportionalität mehr bestehen zwischen auffallende Strahlungsenergie und Photostrom, sondern es muss, und zwar insbesondere bei kleinen Intensitäten, die zweite oder eine höhere Potenz der Belichtungsintensität auftreten.

Bestrahlen wir z. B. die Elektrode mit Licht von einer Wellen-

[1] Rein phänomenologisch ist der allergrösste Wert für diese Lichtarbeit diejenige, wobei ein $h\nu$ mit nur einer Elementarladung im Photostrom korrespondiert. Diesen Wert habe ich aber nicht benutzt, da hierbei vorausgesetzt wird, dass der Sauerstoff als O^- abgetrennt wird, was mir unwahrscheinlich scheint.

länge von 6000 Å. und mit einer Intensität, welche einer Temperatur von 2200° abs. entspricht[1]), so ist die Spannung E, bei der ein Lichtquant gerade die thermodynamisch geforderte Energie besitzt, gegeben durch die Formeln

$$2\,h\nu N = \frac{T_s}{T_s - T} RT \lg \frac{P}{P_0} \quad \text{und} \quad E = E_0 - \frac{RT}{Fn} \lg \frac{P}{P_0}$$

oder

$$2\,h\nu N = \frac{T_s}{T_s - T}(E - E_0) Fn,$$

worin $2N$ die Anzahl der Atome in einem Grammolekül Sauerstoff ist. Dieses gibt für E den Wert + 1·45 Volt.

Nun sind für solche Werte des Potentials die Photoströme so äusserst gering, dass sie nur durch Aufladungsversuche festgestellt worden sind. So stellte v. Samsonow z. B. als Grenze des Potentials, oberhalb dessen keine Aufladung mehr erfolgt. ein Potential von etwa 100 Millivolt über die Kalomelelektrode, also etwa + 0·66 Volt abs. Andererseits gibt er aber an, dass in Bromat bei einer Polarisierung bis 2—3 Volt über dem Kalomelpotential noch ein geringer Effekt nachzuweisen war. Sollten diese Effekte wirklich reell sein und nicht durch den einen oder anderen Nebeneffekt hervorgerufen, so wäre dieses also ein Beweis dafür, dass zwei Lichtquanten zusammenwirken können, um den Sauerstoff frei zu machen. Ob bei diesen Potentialen der Photostrom wirklich mit der zweiten oder einer höheren Potenz der Lichtintensität wächst, ist nicht sofort aus den Versuchen herzuleiten. Es gibt verschiedene Nebenwirkungen, welche alle stärkere Ströme mehr hemmen als schwächere, so dass ein ziemlich linearer Verlauf bei den Versuchen sehr wohl das Resultat sein könnte einer quadratischen Lichtwirkung und eines Polarisationseffekts. Es existieren Andeutungen dafür, dass bei höheren Potentialen der Photostrom relativ stärker zunimmt bei Erhöhung der Lichtintensität als bei niedrigen Potentialen. Entschieden ist dieser Effekt bei anderen Substanzen gefunden, z. B. zeigte Luggin[2]), der die Photoströme an Silberhaloiden als Funktion des Elektrodenpotentials speziell bei höheren Potentialen bestimmte, dass die für verschiedene Lichtintensitäten erhaltenen Kurven nicht durch Teilung durch die zugehörige Lichtintensität aufeinander reduziert werden konnten, sondern

[1]) Diese Temperatur hatte die Strahlung, die durch den Monochromator gegangen war, wenn die Lichtquelle eine normal belastete Wolframspirallampe war. Die Wellenlänge ist dabei so gewählt, dass gerade das Produkt Lichtintensität und Empfindlichkeit ein Maximum ist. Für Vergleich mit Versuchen mit weissem Licht ist darum diese Wellenlänge als ein guter Mittelwert anzusehen.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **23**, 577—635 (1897).

dass für höhere Lichtintensitäten höhere Potentiale verwendet werden mussten, um den Photostrom auf Null zu bringen. Das besagt also deutlich, dass in diesem Potentialgebiete der Photostrom viel stärker als linear mit der Lichtintensität zunimmt. Nähere Untersuchungen über diesen Punkt bleiben aber sehr erwünscht, speziell Experimente mit schwachen Lichtintensitäten, denn bei sehr starken Intensitäten, welche man geneigt ist anzuwenden bei diesen kleinen Effekten, besteht die Möglichkeit, dass wohl immer in der Nähe eines erregten Atoms innerhalb seiner Lebensdauer ein zweites Atom erregt wird und eine Reaktion mit Freimachung eines Sauerstoffatoms stattfindet. Dann aber besteht wiederum Proportionalität zwischen Photostrom und Strahlungsintensität. Die Sache liegt hier insofern anders als bei den photochemischen Gas- oder Flüssigkeitsreaktionen, als hier die Lichtreaktion in einem Atomgitter stattfindet und durch die feste Koppelung der Atome ein angeregtes Atom sehr wohl eine Reaktion auslösen kann in einem entfernteren Punkte, das sich in einer dafür geeigneten Lage befindet.

Wenn nun auch unsere thermodynamischen Überlegungen zu einer Grenze des Photoeffekts führen, mit welcher die Experimente nicht im Widerspruch stehen, so ist unsere Hoffnung, hiermit die Abhängigkeit des Photoeffekts vom Elektrodenpotential zu erklären, doch unerfüllt geblieben. Denn bei dem Werte $E_0 = +0{\cdot}5$ Volt, wobei nach den thermodynamischen Überlegungen für einen umkehrbaren Prozess gar keine mechanische Arbeit mehr notwendig ist um CuO in Cu_2O umzusetzen, fängt der Photoeffekt erst gerade an, zu gut messbaren Werten anzusteigen, und es ist weit davon, dass hier etwa der Maximalwert erreicht wird.

Dieses könnte wohl am besten so gedeutet werden, dass der Primäreffekt nicht in einem direkten Übergang von CuO in Cu_2O bestehe, doch dass hier, wie wir auch bei unseren einfachen chemischen Betrachtungen vorausgesetzt haben, erst eine Zerlegung in Kupfer und Sauerstoff auftritt, wonach erst sekundär das Kupfer mit CuO Cu_2O bildet.

Mit welchem Elektrodenpotential das Gleichgewicht Cu_2O, Cu und Sauerstoff und das (theoretische) Gleichgewicht zwischen CuO und Cu und Sauerstoff korrespondiert, habe ich nicht bestimmen können, da mir keine Daten über die Sauerstoffdrücke bei diesen Gleichgewichten bekannt sind. Nur aus der bekannten Bildungswärme kann man sich über die Reihenfolge der Gleichgewichtspotentiale orientieren. Danach kann man rein schematisch das Potentialgebiet in vier Teile verteilen.

Erstens kann das Elektrodenpotential V grösser sein als das Gleichgewichtspotential $CuO - Cu_2O$. In diesem Falle muss auch bei Bestrahlung nach längerer Zeit kein Photoeffekt mehr auftreten, auch wenn genügend CuO da ist, denn die beiden Reaktionen

$$2\,Cu + O_2 = 2\,CuO \quad \text{und}$$
$$2\,Cu_2O + O_2 = 4\,CuO \quad \text{laufen beide ab.}$$

Überdies ist mit Ausnahme des Reststromes kein Dunkelstrom zu erwarten.

Zweitens: V ist grösser als das Gleichgewichtspotential $CuO - Cu_2O$, aber kleiner als das Gleichgewichtspotential $CuO - Cu$. In diesem Falle wird das entstandene Cu_2O nicht wieder zu CuO oxydiert, es wird also ein Photoeffekt bestehen können. Es tritt weiter ein Dunkelstrom auf zufolge der Zersetzung von CuO in Cu_2O und Sauerstoff.

Drittens: V ist grösser als das Gleichgewichtspotential $CuO - Cu$, aber kleiner als das Gleichgewichtspotential $Cu_2O - Cu$. Nun ist ein starker Photoeffekt möglich, da auch die Reaktion $2\,Cu + O_2 = 2\,CuO$ nicht mehr auftritt. Der Dunkelstrom bleibt bestehen durch den Zerfall des CuO unter Bildung von Cu_2O und Sauerstoff.

Viertens: V ist kleiner als das Gleichgewichtspotential $Cu_2O - Cu$. Es ist nun maximaler Photoeffekt vorhanden, da kein gebildetes Kupfer mehr zurückoxydiert werden kann. Zugleich hat der Dunkelstrom zugenommen, da neben dem CuO auch das Cu_2O sich zersetzt.

Wie aber alle diese Reaktionsgeschwindigkeiten sich verhalten und in welcher Weise sie von dem Sauerstoffdruck an der Grenze des Gitters abhängen, ist unbekannt, so dass die Frage nach der Erklärung der Photocharakteristik noch ganz offen steht.

Auch einige Versuche, die Diffusion näher in Betracht zu ziehen, hatten keinen befriedigenden Erfolg. Es wurde bei ihnen speziell darauf geachtet, dass das Licht absorbiert wird in Schichten, in denen verschiedene Sauerstoffkonzentration besteht, da durch die Zersetzung ein Diffusionsstrom mit dem zugehörigen Gradient in der Konzentration auftreten muss. Es liegen augenblicklich zu wenig Daten vor, um über diese Diffusionsprobleme an Grenzschichten zwischen Kristallen theoretische Folgen ziehen zu können.

Im Zusammenhang mit den Diffusionsproblemen wäre es durchaus wichtig genau zu untersuchen, wie schnell nach einer plötzlichen Änderung des Potentials der Photoelektrode der Photostrom den zugehörigen Wert annimmt. Man steht dabei vor der Schwierigkeit, dass der Dunkelstrom sich in diesen Momenten ungeheuer stark ändert, so dass

man die Änderung des Stromes zufolge der Bestrahlung nicht messen kann.

Bis hierher haben wir uns lediglich mit dem Sauerstoff beschäftigt. Nun sind noch eine Anzahl Versuche zu erwähnen, welche speziell von Goldmann und Brodsky ausgeführt worden sind und bei welchen nicht mit neutralen Lösungen, sondern mit schwach sauren Lösungen gearbeitet wurde. Während für neutrale oder alkalische Lösungen immer der normale Typus der photoelektrischen Charakteristik gefunden wurde, erschien in schwach sauren Lösungen eine Anomalie, welche darin bestand, dass der Sättigungswert auch bei höheren Potentialen fast erhalten blieb, aber bei noch höheren Potentialen der Photostrom sehr schnell abnahm, um bei nur wenig grösserem Werte als bei neutralen Lösungen Null zu werden. Zugleich ist in diesen sauren Lösungen der Dunkelstrom viel grösser als in neutralen und es wird bei niedrigen Potentialen die Elektrodensubstanz schnell angegriffen. Da nun der Wert des Sättigungsstromes in sauren und in neutralen Lösungen fast derselbe ist, müssen wir annehmen, dass durch den Wasserstoff nicht die Anregung selbst beeinflusst wird, sondern bei bestimmtem Elektrodenpotential die Ausbeute an angeregten Atomen geändert wird. Da wir nun zu der Auffassung gekommen sind, dass diese Ausbeute ausschliesslich von der Stabilität des Gitters abhängt und diese durch die Sauerstoffkonzentration am Rande jedes einzelnen Kriställchens bedingt wird, liegt es nahe, die Annahme zu machen, dass auch der Wasserstoff zwischen diese Kriställchen hineindiffundieren und ebenso wie der Sauerstoff die Stabilität des Gitters beeinflussen kann. Wenn wir aber bedenken, dass die Versuche in wässerigen Lösungen gemacht worden sind und in diesen Lösungen das Produkt $[H^+]\cdot[OH^-]$ konstant ist, und wenn wir weiter für beide Ionen die Nernstsche Formel anwenden, so sehen wir sofort, dass zu einer bestimmten Sauerstoffkonzentration an der Elektrode immer dieselbe Wasserstoffkonzentration gehört, unabhängig davon ob die Lösung sauer oder alkalisch reagiert und dass die Empfindlichkeitskurve des Photoeffektes in saurer oder alkalischer Lösung durch Parallelverschiebung in der Richtung der Potentialachse mit der des Effektes in neutraler Lösung zur Deckung gebracht werden kann.

Zwar ist es befriedigend, dass die von Goldmann gefundene Änderung der Potentialabhängigkeit des Photostromes in sauren Lösungen sich in erster Näherung als eine solche Verschiebung von dem zu er-

wartenden Vorzeichen und Grössenordnung beschreiben lässt. Es bleibt aber noch der Umstand unerklärt, dass auch die Form der Kurve sich, wie aus der obigen Beschreibung hervorgeht, merklich geändert hat (steilerer Abfall).

Die folgenden Überlegungen könnten vielleicht zur Erklärung dieses Effektes beitragen. Wir wollen die selektiven Adsorptionskräfte des Gitters für die H^+ und OH^--Ionen ins Auge fassen und wollen uns diese Kräfte noch als Funktion der Sauerstoff- und Wasserstoffkonzentration an der Elektrode denken. Sehen wir, was die Rechnung gibt.

Nennen wir dazu das Elektrodenpotential φ_E abs. c_{H^+} die Konzentration der Wasserstoffionen in der Flüssigkeit und c_{OH^-} die Konzentration der Hydroxylionen, so ist in der Flüssigkeit, weit entfernt von der Elektrode

$$c_{H^+} \cdot c_{OH^-} = K \quad \text{oder} \quad c_{H^+} = \frac{K}{c_{OH^-}}.$$

Die Konzentration der Wasserstoffionen an der Elektrode wird nun gefunden durch $C_{H^+} = c_{H^+} e^{-\varphi_E + f(C_{H^+}, C_{OH^-})}$, worin $f(C_{H^+}, C_{OH^-})$ das Potential darstellt, welches durch das Kraftfeld der Elektrodenatome entsteht und also die Arbeit darstellt, um ein Wasserstoffion von der Oberfläche der Elektrode zu entfernen, wenn es nur unter dem Einfluss dieser Atomkräfte steht.

Ebenso finden wir

$$C_{OH^-} = c_{OH^-} e^{+\varphi_E + F(C_{H^+}, C_{OH^-})}$$

oder

$$C_{OH^-} \cdot C_{H^+} = K e^{F(C_{H^+}, C_{OH^-}) + f(C_{H^+}, C_{OH^-})} = K\, G(C_{H^+}, C_{OH^-}).$$

Aus dieser Gleichung folgt, dass bei gegebener OH^--Konzentration an der Elektrode eine Gleichung besteht, worin C_{H^+} die einzige Unbekannte ist und wegen der physikalischen Bestimmtheit des Problems gibt es wenigstens einen Wert für C_{H^+}, der dieser Gleichung genügt.

Auch hier finden wir also, dass eine gegebene OH^--Konzentration an der Elektrode eine bestimmte C_{H^+}-Konzentration gibt, unabhängig davon, ob die Lösung sauer oder alkalisch reagiert und auch dieser Weg führt uns nicht zu der Erklärung der gefundenen Anomalie.

Nun sind aber die H^+- und OH^--Ionen keineswegs die einzigen Ionen im Elektrolyt. Es sind z. B. jedenfalls auch gewiss Cu^{++}-Ionen anwesend. Wenn wir nun auch die Kräfte dieser Ionen mit in Betracht ziehen, so geht

$$f(C_{H^+}, C_{OH^-}) \quad \text{über in} \quad f(C_{H^+}, C_{OH^-}, C_{Cu^{++}}, \ldots, \ldots) \quad \text{und}$$
$$F(C_{H^+}, C_{OH^-}) \quad \text{in} \quad F(C_{H^+}, C_{OH^-}, C_{Cu^{++}}, \ldots, \ldots).$$

Dann aber wird auch

$$C_{OH^-} \cdot C_{H^+} = KG(C_{H^+}, C_{OH^-}, C_{Cu^{++}}, \ldots, \ldots,)$$

und bei bestimmter OH^--Konzentration an der Elektrode hängt die C_{H^+}-Konzentration noch ab von der Konzentration der anderen Ionen. Diese sind ihrerseits abhängig vom Elektrodenpotential und, da dieses bei bestimmter OH^--Konzentration an der Elektrode für saure und für alkalische Lösungen nicht dasselbe ist, ist in diesem Falle auch C_{H^+} abhängig von dem Säuregrad der Lösung. Um also die Anomalie der Empfindlichkeitskurve in sauren Lösungen zu erklären genügt es nicht anzunehmen, der Wasserstoff habe einen Einfluss auf die Stabilität des Gitters, sondern man muss ausserdem annehmen, dass die Adsorptionskräfte der Elektrode auch durch andere als H^+- und OH^--Ionen bedingt sind.

Die Sache liegt sogar so, dass diese letzte Annahme allein im Prinzip schon genügt. Denn betrachten wir den Ausdruck für C_{OH^-}:

$$C_{OH^-} = c_{OH^-} e^{+\varphi_E + F(C_{H^+}, C_{OH^-}, C_{Cu^{++}}, \ldots, \ldots,)},$$

und bedenken wir, dass $C_{Cu^{++}}$ und alle anderen Ionenkonzentrationen an der Elektrode auch Funktionen sind von φ_E, so sehen wir, dass C_{OH^-} nicht nur direkt, sondern auch implicite von φ_E abhängt und dass eine Änderung des Säuregrades der Lösung diese Abhängigkeit so ändert, dass im allgemeinen nicht mehr die Addition eines konstanten $\Delta\varphi$ zu φ_E genügt, um für jeden Wert von φ_E in neutraler Lösung dasselbe C_{OH^-} zu bekommen wie für $\varphi_E + \Delta\varphi$ in einer sauren Lösung.

Zuletzt muss noch die Temperaturabhängigkeit des Effektes erwähnt werden. Goldmann und Brodsky haben gefunden, dass der Maximaleffekt des Photostromes bei Erhöhung der Temperatur eine Zunahme erfährt. Dieses würde nach unserer Auffassung bedeuten, dass die Wahrscheinlichkeit der Anregung von der Temperatur abhängig sei. Dann muss aber diese Temperaturabhängigkeit für verschiedene Wellenlängen auch verschieden sein, denn die Ausbeute kann niemals höher als 1 werden. Es würde darum interessant sein zu versuchen diese verschiedene Temperaturabhängigkeit für verschiedene Farben experimentell nachzuweisen, wobei es erwünscht wäre, die Versuche auch bis ins Ultraviolette durchzuführen.

Anhang.

Bestimmung der elektrostatischen Kapazität der Photoelektrode.

Der Beweis dafür, dass die Photoelektrode wirkt, als ob eine erhebliche Kapazität in den Stromkreis eingeschaltet wurde, kann folgenderweise erbracht werden.

Das Torsionsaitengalvanometer, mit dem der Photostrom gemessen wurde, hat einen inneren Nebenschluss, und durch Regulierung des Magnetfeldes war bei den Versuchen eine so grosse Dämpfung hergestellt, dass bei offenem äusserem Stromkreise das System aperiodisch zur Ruhelage kam. Für jeden Widerstand im äusseren Stromkreise muss dann das System überaperiodisch sein.

Nun wurde in Serie mit der Photozelle ein kleiner Widerstand geschaltet von ungefähr einem halben Ohm und mittels eines zweiten Widerstandes und eines Akkumulators ein Strom von etwa 40 Milliamp. durch den Widerstand geschickt, so dass dadurch eine Spannungsdifferenz von 20 Millivolt entstand. Der Hilfsstrom konnte mit dem Kommutator K (siehe Fig. 1) ein- und ausgeschaltet und in seiner Richtung gewechselt werden. Wie nun das Photogramm der Fig. 14b zeigt, erfährt das Galvanometer beim Einschalten einen starken Ausschlag, welcher erst rasch, dann allmählich, abnimmt bis zu einem kleinen Endwert, und bei diesem Vorgang führt das System eine gedämpfte Schwingung aus.

Schaltet man nun weiter in Serie mit dem Galvanometer den Widerstand R, so sieht man, dass der Maximumausschlag und die Grösse der Amplitude des Schwingungsvorgangs mit wachsendem Widerstande abnimmt, während das allmähliche Abnehmen bis zu dem Endwert auf fast gleiche Weise geschieht. Beim Abschalten ist weiter ein ähnlicher Prozess zu beobachten, nur mit dem umgekehrten Vorzeichen des Galvanometerausschlags.

Nun ergibt die Ausmessung des Photogramms, dass die Periode der Schwingung etwas langsamer ist als die Periode des Galvanometers. Wie ist es aber möglich, dass dieses schon bei unendlichem Aussenwiderstand aperiodisch zeigende Galvanometer Schwingungen ausführt?

Dieses ist nun, wie eine Diskussion der Gleichungen zeigt, der Fall, wenn an die Klemmen des Galvanometers eine Kapazität eingeschaltet wird, welche so wirkt, als ob das Trägheitsmoment des Systems eine Vergrösserung erfahren hätte. Dadurch ist die Bedingung für Aperiodizität nicht mehr erfüllt und das System schwingt.

Auch lässt sich nun der erste plötzliche Ausschlag einfach deuten als der ballistische Ausschlag infolge der Aufladung des Kondensators, während der allmähliche Zurückgang zu einem Endwert eine Folge des gewöhnlichen Polarisationsvorgangs ist.

Anstatt nun die Konstanten des Galvanometers zu bestimmen und dann durch Rechnung die Kapazität zu gewinnen, ist es einfacher, ein Ersatzschema herzustellen, bestehend aus einer Kapazität und einem daran parallel geschalteten Widerstande und durch Änderung der Grössen von Widerstand und Kapazität so gut wie möglich denselben Vorgang des Galvanometerausschlags, wie er bei der Photoelektrode auftritt, nachzuahmen. Um den Einfluss des Polarisationsvorgangs zu eliminieren, müssen wir den Polarisationsvorgang extrapolieren zu dem Zeitpunkt, wo die Spannung angelegt wurde. Dafür nehmen wir an, dass die Abnahme bis zum Endwert ungefähr exponentiell geschieht und wir machen eine graphische Darstellung, wobei als Abszisse die Zeit und als Ordinate der Logarithmus der Differenzen zwischen Galvanometerausschlag und Endausschlag aufgetragen wird. Da über den Polarisationsvorgang noch der abklingende Schwingungsvorgang superponiert ist, müssen wir, um den Ausschlag ohne Schwingung zu bekommen, noch den Mittelwert von zwei aufeinander folgenden Extremen der Schwingung bilden. Aus der graphischen Darstellung entlehnen wir folgende Tabelle:

Tabelle 2.

Zur Zeit t	log. Galvanometerausschlag	$0{\cdot}55 - 0{\cdot}55\,t$
4·25	0·32	0·316
5·25	0·26	0·261
6·25	0·20	0·206
9·25	0·04	0·042
15·75	— 0·30	— 0·316

Es besteht also wirklich ein fast linearer Zusammenhang zwischen den aufgetragenen Grössen und der Extrapolation auf den Zeitpunkt Null gibt daher den Anfangswert des Polarisationsstroms.

Nun wählen wir den Ersatzwiderstand so, dass der Strom durch den Widerstand beim Einschalten der Spannung diesem Anfangswerte gleich wird, und die Kapazität so, dass der Maximumausschlag bei der Photoelektrode, vermindert mit dem Anfangswert des Polarisationsstroms, dem ballistischen Ausschlage durch Aufladung der Kapazität gleich wird. Wir finden dann experimentell eine Kapazität von 29 μ Farad.

Es gibt nun noch eine Kontrolle, denn auch die Periode des Schwingungsvorgangs muss beim Ersatzschema dieselbe sein wie bei der Photoelektrode. Bringen wir diese Periode so gut wie möglich in Übereinstimmung, so ist eine Ersatzkapazität von etwa 25 μ Farad erforderlich. Die Kapazität der Photoelektrode war also ungefähr 28 μ Farad bei einer Oberfläche von nur 5·7 mm².

Diese Kapazität kann meines Erachtens nicht als die Kapazität einer Doppelschicht allein aufgefasst werden, denn in diesem Fall müsste die Dicke dieser Schicht selbst bei einer Dielektrizitätskonstante von 80 (Wasser) kleiner sein als der Radius eines Wasserstoffatoms. Vielmehr bin ich der Meinung, dass dieses in erster Instanz eine Polarisationskapazität ist, wobei bei der Aufladung nur die monomolekulare Gasschicht an der Grenze der CuO-Elektrode ihre Oberflächenkonzentration ändert, bis wieder Gleichgewicht mit den Ionen in der Flüssigkeit besteht. Die Kapazität folgt dann als der Quotient der für diese Konzentration gebrauchten Ladungsüberführung (wobei die Ionen also durch die Doppelschicht geführt werden) und die angebrachte Spannungserhöhung. Dazu addiert sich dann noch die Kapazität der Doppelschicht selber.

Die absolute Strahlungsmessung mittels spezieller Thermosäule[1]).

Die Methode, wonach bei meinen Versuchen der Absolutwert der Strahlungsintensität bestimmt wurde, beruht auf folgendem Gedanken. Wenn wir durch eine Thermosäule einen Strom i schicken, so wird durch diesen Strom erstens Joulewärme entwickelt, zweitens aber wegen des Peltiereffekts Wärme von der einen Reihe Lötstellen nach der anderen Reihe übergeführt. Benutzen wir nun solch eine Säule, deren eine Reihe Lötstellen durch Verbindung mit grossen Wärmekapazitäten auf konstanter Temperatur bleibt, so können wir den Strom i nach Richtung und Grösse so bestimmen, dass an der anderen Reihe Lötstellen der Peltiereffekt gerade den Einfluss von Strahlung und Joulewärme aufhebt. In diesem Fall ist die Thermokraft offenbar gleich Null. Nähere Betrachtungen zeigen nun, dass diese Kompensation im allgemeinen mit zwei Werten des Stromes i erreicht werden kann, denn die Thermokraft lässt sich schreiben als eine quadratische Gleichung in bezug auf i:

$$e = -A\Pi i + Bi^2R + CJ,$$

[1]) Diese Methode der absoluten Strahlungsmessung wurde von mir veröffentlicht auf dem „19de Nederlandsch Natuur- en Geneeskundig Congres" zu Maastricht im April 1923 und beschrieben in den „Handelingen" dieses Kongresses. Weil diese „Handelingen" aber wenig zugänglich sind, wird hier nochmals kurz über diese Methode berichtet.

in welcher Formel Πi die durch den Peltiereffekt übergeführte Wärmemenge ist, $i^2 R$ die Joulewärme und J die absorbierte Strahlung, während A, B und C Funktionen der Dimensionen und der Materialkonstanten der Thermosäule sind, welche ausserdem die Zeit enthalten und zwar derart, dass sie Null sind im Augenblicke, worin i und J anfangen zu wirken, um dann jedes zu einem konstanten Wert zu konvergieren. Wenn wir nun weiter die Thermosäule so konstruieren, dass Strahlung und Joulewärme auf gleiche Weise die Lötstellen beeinflussen, so wird $B \equiv C$, und wir finden, dass die absorbierte Strahlung J dem Produkt $i_1 i_2 R$ gleich ist, wobei wir unter i_1 und i_2 die zwei Werte des Stromes verstehen, für welche die Thermokraft (im stationären Zustande) verschwindet.

Um nun die Werte i_1 und i_2 zu bestimmen, setzen wir die Thermosäule in einen der Zweige einer Wheatstonebrücke, bei der die Stromstärke in dem Zweige mittels einer variablen Spannung an der Brücke genau eingestellt werden kann. Wir bestimmen nun erst R. Dazu schliessen wir die Strahlung ab und regeln die Widerstände so ein, dass die Brücke stromlos bleibt im Moment, unmittelbar nach dem Anlegen der Spannung. Dieses ist leicht zu konstatieren, indem wir den Vergleichswiderstand erst etwas zu gross nehmen. Das Galvanometer schlägt dann erst nach einer Seite aus, kehrt dann um infolge des Einflusses des Peltiereffekts, um dann — wenn i genügend gross ist — durch den Einfluss der Joulewärme nochmals umzukehren. Der Vergleichswiderstand wird dann so abgeglichen, dass gerade der erste Umkehrpunkt verschwindet. Auf diese Weise lässt sich R bis auf $^1/_5$ pro mille bestimmen. Nun wird die Strahlung wieder zugelassen und der Strom i durch Änderung der an der Brücke angelegten Spannung so reguliert, dass die Brücke wieder im Gleichgewicht ist. Dann ist aber gerade die Thermokraft gleich Null und wir haben den gesuchten Stromwert i_1, welcher sich aus der an die Brücke angelegten Spannung und den Widerständen unmittelbar berechnen lässt. Durch weiteres Regulieren der Spannung findet man auf gleiche Weise den Wert i_2, wonach die absorbierte Strahlung $J = i_1 i_2 R$ berechnet werden kann.

Die entsprechend den oben genannten Anforderungen konstruierte Thermosäule war im wesentlichen gebaut wie die Mollsche Säule. Bei dieser Säule ist das aufbauende Element ein dünner Blechstreifen, dessen eine Hälfte aus Konstantan, dessen andere Hälfte aus Manganin besteht, und das an zwei in einer Kupferplatte isoliert stehenden Kupferstäbchen gelötet ist (siehe Fig. 21). Das Blech wird angefertigt durch Auswalzen von mit Silber aneinander gelöteten Platten von Manganin und Kon-

stantan. Die Walzrichtung wird der Lötnaht parallel gewählt. Dadurch bleibt diese Lötnaht sehr schmal und von gleicher Dicke wie die beiden Metalle. Aus diesem Blech werden dann die Streifen für die Thermosäule geschnitten. Wird nun solch ein Streifen durch Strahlung gleichmässig getroffen, so erwärmt er sich derart, dass die Temperatur in der Mitte am meisten zunimmt, während die beiden an die Kupferstifte gelöteten Enden praktisch auf konstanter Temperatur bleiben wegen der grossen Wärmekapazität dieser Stifte und ihres grossen Leitvermögens, wodurch die Wärme nach der Kupferplatte abströmen kann. Durch die Temperaturdifferenz zwischen der Mitte und den Enden dieses Bändchens entsteht nun eine Thermokraft zwischen den beiden Kupferstiften, da ja Konstantan eine grosse Thermokraft gegen Kupfer besitzt, während Manganin fast keine solche aufweist. Man kann nun leicht eine Anzahl solcher Elemente in Serie schalten und so eine Säule bekommen.

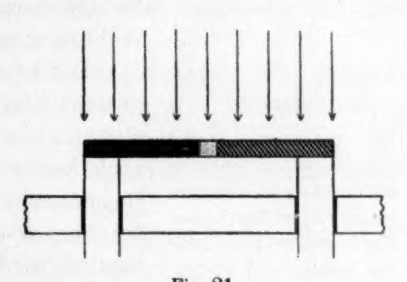


Fig. 21.
Schematische Darstellung eines Thermobändchens aus der absoluten Thermosäule.

Bei der absoluten Thermosäule war nun die grösste Sorgfalt darauf gelegt, dass alle Bändchen identisch waren, jedes Bändchen von gleichmässiger Dicke und alle Lötstellen genau in der Mitte zwischen den zugehörigen Kupferstiften gelegen. Zur besseren Strahlungsabsorption war weiter die nach der Strahlung gekehrte Seite der Bändchen mit Russschwarz bedeckt. Diese Russschicht war mit besonderer Sorgfalt überaus gleichmässig dargestellt nach einer abgeänderten Art der kalten Berussungsmethode, wobei das in einer Ringflamme von Kampfer-Terpentin-Petroleumgemisch entstehende Russ unmittelbar durch Pressluft verdünnt und abgekühlt wurde, so dass keine Russflocken entstehen konnten. Diese Methode bietet darüber hinaus den Vorteil, genau die richtige Russmenge dosieren zu können. Eine genügend schwarze Schicht wird aber erst nach einigen Stunden der Berussung erreicht.

Durch diese verschiedenen Massnahmen wird mit grosser Annäherung erreicht, dass durch absorbierte Strahlung und durch eine energetisch äquivalente Menge Joulewärme dieselbe Thermokraft entsteht. Dazu trägt auch wesentlich der Umstand bei, dass Konstantan und Manganin sowohl thermisch als auch elektrisch fast dieselbe Leitfähigkeit besitzen, und dass weiter das äussere Wärmeleitvermögen der Bändchen klein

ist gegen das innere Leitvermögen. Wie die Temperaturverteilung im Bändchen als Funktion der Stromstärke i während der Bestrahlung verläuft, zeigt Fig. 22.

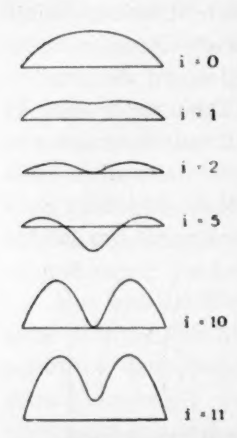


Fig. 22. Temperaturverteilung in einem Thermobändchen bei Durchgang von Strömen verschiedener Stärke und gleichzeitiger Bestrahlung.

Der Absorptionskoeffizient der Russschicht muss selbstverständlich noch für die verschiedenen Wellenlängen gemessen werden, was für das sichtbare Gebiet visuell gemacht worden ist durch Vergleichung mit dem Reflexionskoeffizienten frisch hergestellten Magnesiumoxyds.

Die wirksame Oberfläche der Säule ist weiter durch Ausmessung unter dem Mikroskop genau bestimmt worden, so dass man aus der absorbierten Strahlung auch die Strahlungsdichte berechnen kann.

Die beschriebene Methode bietet den Vorteil grosser Einfachheit, grosser Empfindlichkeit und steht in Genauigkeit meines Erachtens nicht zurück hinter dem absoluten Bolometer oder der sogenannten absoluten Thermosäulemethode, wobei ein besonderer, elektrisch geheizter Körper benutzt wird.

Ist ausserdem durch eine Absolutmessung einmal der Zusammenhang zwischen Thermokraft der Säule und auffallender Strahlungsenergie festgelegt, so sind weitere Absolutmessungen in einfacher Weise so vorzunehmen, dass nur mit einem Galvanometer die Thermokraft gemessen wird.

Zusammenfassung.

Die vorliegende Abhandlung enthält im Anschluss an die Untersuchungen von Goldmann und Brodsky nähere experimentelle Ergebnisse und theoretische Betrachtungen über den Becquereleffekt von Cuprioxyd und Cuprooxyd.

1. Die Messmethode von Goldmann und Brodsky wird so abgeändert, dass eine schnellere Messung des Photoeffektes möglich ist.

2. Die Herstellung der empfindlichen Elektrode wird verbessert, indem reines CuO oder Gemische von CuO und Cu_2O in wohl definierten Schichten auf Platin aufgetragen werden.

3. Die photoelektrische Charakteristik wird in ihrer Wellenlängeabhängigkeit untersucht und es wird gezeigt, dass der Becquereleffekt von CuO nicht als einfacher Hallwachseffekt aufgefasst werden kann.

4. Es wird gefunden, dass die Photoeffekte von CuO und Cu_2O einander entgegengesetzt sind. Die photoelektrische Empfindlichkeit beider Effekte pro Einheit der auffallenden Strahlungsenergie wird gemessen.

5. Die Lichtabsorption von CuO wird untersucht und es wird eine absolute Thermosäule beschrieben, mit deren Hilfe die Quantenausbeute des Becquereleffektes von CuO bestimmt wird.

6. Die photochemischen Umsetzungen werden untersucht und es wird gezeigt, dass ohne elektrischen Strom keine merkliche Zersetzung im Lichte stattfindet.

7. Die Anlaufkurven der Photoeffekte von CuO und Cu_2O werden mit Hilfe des sogenannten Torsionsaitengalvanometers gemessen und der Einfluss des elektrischen Widerstandes verfolgt.

8. Die Kapazität der Oberflächenschicht wird bestimmt und ihr Einfluss auf die Anlaufkurve wird diskutiert.

9. Verschiedene theoretische Deutungsmöglichkeiten der Effekte werden näher erörtert. Die Eigentümlichkeiten der Kristallstruktur scheinen eine wichtige Rolle zu spielen und es wird besonders auf die Stabilität des Gitters bei verschiedenen äusseren Sauerstoffkonzentrationen hingewiesen.

10. Mit Hilfe thermodynamischer Betrachtungen wird ein Potential bestimmt, oberhalb dessen kein CuO-Effekt mehr erwartet wird.

11. Gewisse Anomalien in der photoelektrischen Charakteristik werden theoretisch behandelt.

Bücherschau.

Lehrbuch der Mineralogie von P. Niggli. II. Spezielle Mineralogie unter Mithilfe von L. Weber. Berlin, Bornträger 1926.

Der erste Band dieses grossangelegten Lehrbuches — die allgemeine Mineralogie — war eine Erfüllung, der vorliegende zweite Band ist ein Programm; ein Programm allerdings, das an vielen Stellen durch die Erfüllung glänzend gerechtfertigt wird, an einigen wenigen vielleicht noch gewissé kleine Wünsche übrig lässt.

Der Referent hält sich nicht für zuständig, die Bedeutung und Wirkung dieses Buches für die Förderung der mineralogischen Wissenschaft abzuschätzen und ein Urteil über seine Stellung zu den anderen Lehr- und Handbüchern auf diesem Gebiete zu fällen, sondern er möchte nur versuchen, den Eindruck wiederzugeben, den seine Lektüre auf den Chemiker oder Physiker macht, der mineralogisch-kristallographische Interessen hat und daher die Tatsachen und Anschauungen dieses verwandten Wissensgebietes kennen will.

Das erste Gefühl ist das des Dankes und der Bewunderung dafür, dass der Autor, der im ersten Band in so universeller Weise — tiefgehend, verständlich und ausführlich — die allgemeinen Grundlagen und die Methoden seiner Wissenschaft dargestellt hat, in diesem zweiten Band das ungeheuere Zahlen- und Tatsachenmaterial, das über die Eigenschaften der Minerale vorliegt, gesammelt, gesichtet, geordnet, bis auf die letzten Erkenntnisse ergänzt und dann in gewohnt eleganter und überlegener Form zur Benutzung bereit gestellt hat. Tragen die einleitenden Worte zu den einzelnen Abschnitten stets lehrhaften — erklärenden und begründenden — Charakter, so ragen die speziellen Mineralbeschreibungen immer zu der Vollständigkeit von Handbuchdarstellungen auf und zeichnen sich durch ihre Übersichtlichkeit besonders aus. Eine grosse Zahl perspektivischer Kristallzeichnungen vermittelt den Kontakt mit den Erscheinungsformen der natürlichen Minerale und wird oft durch photographische Aufnahmen sehr glücklich ergänzt. Als projektive Darstellungsart ist durchwegs die Dreiecksprojektion gewählt, eine Entscheidung, deren Zweckmässigkeit von zwei Gesichtspunkten aus beurteilt werden kann. Einerseits gibt es zweifellos spezielle Fälle, in welchen sich andere Projektionsarten besser zur Darstellung geeignet hätten, andererseits ist die Einheitlichkeit der Durchführung eine Erleichterung beim Benutzen des Buches. Hier wird vermutlich das Urteil des Mineralogen, der den Lehrbuchcharakter im Vordergrund stehen sieht, anders ausfallen, als das des Chemikers und Physikers, der das Buch zur Hand nimmt, um sich rasch und gut über das ihn Interessierende zu unterrichten: dem ersteren muss das Fehlen der übrigen projektiven Darstellungsmethoden als ein gewisser Mangel erscheinen, während der andere die Einheitlichkeit der benutzten Symbolisierung dankbar empfinden wird, da es ihm nicht darauf ankommt, alle möglichen Projektionsarten gleichmässig zu beherrschen.

Ähnlich mag es auch bezüglich des Punktes stehen, der den programmatischen Charakter dieses Werkes enthält, bezüglich der Art der Anordnung der einzelnen Minerale. Der Verfasser ist hier, seinem in der Einleitung dargelegten Prinzip folgend, von der bisher üblichen Art der Einteilung nach chemischen oder genetischen Gesichtspunkten abgewichen und hat eine Einteilung nach kristallmorphologischen Gesichtspunkten durchgeführt. Es muss von berufenen und im Lehrbetrieb erfahrenen mineralogischen Fach-

leuten beurteilt werden, ob diese Art der Einteilung den bisher üblichen vorzuziehen oder nachzustellen ist, für den etwas abseits stehenden Benutzer des Buches, auf dessen Standpunkt der Referent zu stellen sich vornahm, ist sie ziemlich gleichgültig und mag nur zur Folge haben, das man ein- oder das andere Mal häufiger das sehr ausführlich und sorgfältig zusammengestellte Mineralregister benutzen muss, als sonst, wo man gewohnt war, Graphit und Diamant oder Rutil—Anatas—Brookit in räumlicher Nähe zu finden, während sie jetzt an ganz verschiedenen Stellen erscheinen. Auf diese Weise spielen Chemiker und Physiker diesem Werk gegenüber so recht die dankbare Rolle des Nutzniessers: sie können sich — unbekümmert um den programmatischen Charakter und um das erst in Zukunft klar zu fällende Urteil über die Zweckmässigkeit der Anordnung des Stoffes — schon jetzt an der Gründlichkeit, Übersichtlichkeit und Vielseitigkeit des Gebotenen freuen, werden das Buch häufig verwenden und es niemals aus der Hand legen, ohne mit Dankbarkeit des Autors zu gedenken, der neben ausgedehnter Lehrtätigkeit und neben intensiver Forscherarbeit sich noch die Zeit abringen kann, so ausgezeichnete Bücher zu schreiben. *H. Mark.*

Handbuch der Mineralchemie von C. Doelter und H. Leitmeier, Band IV, 8. Lieferung (Bogen 11—20). Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1927. Geb. M. 8.—.

In der soeben erschienenen 8. Lieferung des IV. Bandes bringt Jänecke seine Ausführungen über Mineralien der Salzlagerstätten mit Vanthoffit, Glauberit und Langbeinit zum Abschluss. Sehr ausführlich ist der Artikel C. Doelters über den Glaserit gehalten. Das System $Na_2SO_4—K_2SO_4$ wird im einzelnen abgehandelt, insbesondere nach den Untersuchungen von Nacken und Jänecke. C. Doelter hat alsdann auch die wasserfreien Sulfate der Erdalkalien bearbeitet. Referent kann nicht umhin, auf eine grössere Zahl von Druckfehlern und Versehen im allgemeinen aufmerksam zu machen, welche die Doelterschen Artikel enthalten. Die Zitate sind manchmal wenig genau. Bei der Synthese des Cölestins ist eine wenig schöne Abbildung nach Tschirwinsky gegeben, und es fehlt eine Angabe der Arbeit dieses Forschers. Bei der Wasseraufnahme des Anhydrits ist nur auf eine alte Mitteilung von Zunino (1899, 1901) aufmerksam gemacht, nicht aber auf die neueren und physikalisch-chemisch besonders wichtigen Untersuchungen von P. P. Budnikoff. Die schönen Untersuchungen von W. Stortenbeker (nicht Stortenbecker) über die Zink-Kupfer-Sulfatmischkristalle sind in dem ausführlichen Abschnitt über wasserhaltige Sulfate des Kupfers enthalten. *W. Eitel.*

Das Hafnium von Dipl.-Ing. H. Rose. Heft 86. Sammlung Vieweg, Braunschweig.

Die Monographie behandelt zunächst kurz die Entdeckungsgeschichte: Darlegung der Gedankengänge, die Bohr bei der Entwicklung seiner Theorie des periodischen Systems erkennen liessen, dass das Element der Ordnungszahl 72 tatsächlich kein seltenes Erdmetall, sondern ein *Zr*-Homologes sein müsste, und die dann durch die röntgenographischen und chemischen Befunde von Coster und Hevesy an *Zr*-Mineralien aufs glänzendste bestätigt wurden. Nach Klarlegung der irrigen Prioritätsansprüche von Urbain und Dauvillier und nach kurzer Schilderung der Röntgenmethode wird das Vorkommen und das chemische, physikalische und analytische Verhalten des Hafniums eingehender behandelt. Interessante Vergleiche des neuen Metalls mit dem Zirkon und anderen Elementen, sowie ein Ausblick auf technische Verwendungsmöglichkeiten beschliessen das Büchlein, das bei dem grossen Interesse, welches dies Element dank seiner besonderen Entdeckung allgemein findet, sicher vielen willkommen sein dürfte.

Fr. Hein.

Eingegangene Bücher.

Abderhalden, Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Abteilung IV: Angewandte chemische und physikalische Methoden, Teil 10, Heft 6 (Schluss). (Urban & Schwarzenberg, Berlin.)

Annales Scientifiques de l'Université de Jassy, Band XIV. (Imprimerie H. Goldner, Jassy [Rumänien], Rue Gh. Mârzesco 17.)

Blasdale, Equilibria in Saturated Salt Solutions. (The Chemical Cat. Co. New York.

Cohn, Emil, Das elektromagnetische Feld. (Julius Springer, Berlin.)

Liesegang, Dr. Ralph. Ed., Kolloidchemische Technologie, Lieferung 9. (Theodor Steinkopff, Dresden.)

Liesegang, Dr. Ralph. Ed., Kolloidchemische Technologie, Lieferung 10. (Theodor Steinkopff, Dresden.)

Miscellaneous Publications Nr. 75, Annual Report of director of the Bureau of Standards for fiscal year ended June 30, 1926. (Department of Commerce, Washington).

Müller, Unterrichtsprobleme in Chemie und chemischer Technologie im Hinblick auf die Anforderungen der Industrie. (Verlag Julius Springer, Berlin.) Preis brosch. M. 1.—.

Safety in Mines Research Board Paper Nr. 32. Ellis, The Study of flame movement. (Secretary, Safety in Mines Research Board, Dean Stanley Street, London SW 1.)

Safety in Mines Research Bord Paper Nr. 33. Mason and Wheeler, The inflammation of coal dusts: The effect of the chemical composition of the dust. (Secretary, Safety in Mines Research Board, Dean Stanley Street, London SW 1.)

Scientific Papers of the Bureau of Standards Nr. 537. Chester Snow, Formula für the inductance of a helix made with wire of any section. (Department of Commerce, Washington.)

Scientific Papers of the Bureau of Standards Nr. 538. Coblentz and Hughes, Spectral energy distribution of the light emitted by plants and animals. (Department of Commerce, Washington.)

Scientific Papers of the Bureau of Standards Nr. 541. Pickering, A review of the Literature relating to the critical constants of various gases. (Department of Commerce Washington.)

Scientific Papers of the Bureau of Standards Nr. 547. Gibson and Harris, The Lovibond Color System. (Department of Commerce, Washington.)

Technische Fortschrittberichte, Band XIII., Kirchhof, Dr. F., Fortschritte in der Kautschuktechnologie. (Theodor Steinkopff, Dresden.) Preis geh. M. 12.—, geb. M. 13.50.

Über die Dispersion ultravioletter Strahlen durch flüssige organische Substanzen.

Von

Hans Voellmy.

(Mit 34 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 6. 1. 27.)

Einleitung.

Auf Grund des engen Zusammenhanges der optischen Eigenschaften der Stoffe mit der Konstitution der sie zusammensetzenden Atome oder Atomgruppen ist in letzter Zeit dem optischen Verhalten der verschiedenen Substanzen eine erhöhte Aufmerksamkeit zugewendet worden. Von diesen Eigenschaften ist wohl die Fähigkeit, Licht von bestimmter Wellenlänge zu absorbieren, die auffallendste; von ihr rührt ja die Farbe der Stoffe her und sie ist daher immer mit besonderem Interesse verfolgt worden. Das Absorptionsvermögen ist zwar meistens nur für einen ganz beschränkten Bereich des Spektrums vorhanden und dieser Bereich, die Lage der Absorptionsbanden, scheint für die verschiedenen Substanzen mindestens ebenso individuell und charakteristisch zu sein wie etwa deren chemisches Verhalten. Demgegenüber liegt in der Dispersion ein Erscheinungsgebiet vor, wo sich viele Stoffe, wenigstens in gewissen Spektralgebieten, regelmässiger und wenig individuell zu verhalten scheinen. Diese Regelmässigkeit hat auch in den bekannten Gesetzen über die Additivität der Molekularrefraktion ihren Ausdruck gefunden. Diese sind auf Grund empirischer Resultate für das sichtbare Spektralgebiet aufgestellt worden, und sie geben die beobachteten Tatsachen für dieses Gebiet für viele Substanzen mit bemerkenswerter Genauigkeit wieder. Es ist indessen auf Grund des engen Zusammenhanges zwischen Dispersion und Absorption zu erwarten, dass jene Additivitätsgesetze nicht in allen Spektralgebieten mit Genauigkeit erfüllt sein werden, sondern, dass viel mehr bei genauer Verfolgung der Dispersion Feinheiten zum Vorschein kommen werden, die in enger Beziehung stehen zu dem individuellen Verhalten der Stoffe in bezug auf die Absorption. Um diesen Zusammenhängen nachzugehen, haben wir auf Anregung von Herrn

Prof. Dr. Victor Henri Versuche ausgeführt, die eine möglichst genaue Messung der Dispersion einfacher flüssiger organischer Verbindungen zum Gegenstand haben. Es war dabei wesentlich, dass das Beobachtungsgebiet nicht auf das sichtbare beschränkt bleiben durfte, sondern dass es vielmehr, sofern nicht die Absorption der Stoffe vorher eine Grenze setzte, von 6560 Å bis 2144 Å ausgedehnt wurde.

Bevor wir auf die Beschreibung der von uns benutzten Apparatur eingehen, soll noch einiges über besonders wichtige bisherige Arbeiten vorausgeschickt werden; dabei soll insbesondere der methodischen Seite dieser Untersuchungen die Aufmerksamkeit zugewendet werden.

I. Frühere Arbeiten.

Th. Simon[1]) hat im Jahre 1894 eine Methode angegeben, bei der die Brechungskoeffizienten aus der prismatischen Ablenkung der einzelnen Spektrallinien eines Metallspektrums bestimmt wurden. Das Licht wurde durch einen prismatischen Trog aus Quarz hindurchgeschickt, in welchem die zu untersuchende flüssige Substanz enthalten war. Die unter verschiedenen Winkeln abgelenkten Strahlen fielen direkt auf eine photographische Platte und es konnte dann aus der jeweiligen Ablenkung direkt auf die für die einzelnen Linien gültigen Brechungsindizes geschlossen werden. Infolge der grossen Schichtdicke konnte aber die Dispersion schon von Stoffen verhältnismässig schwacher Absorption nicht mehr verfolgt werden. Die erreichte Genauigkeit für die Bestimmung des Brechungskoeffizienten im ultravioletten Gebiet wird auf vier Dezimalen angegeben. Von Simon wurden folgende Substanzen untersucht:

1. Wasser
2. Benzol
3. Xylol
4. Schwefelkohlenstoff
5. α-Monobromnaphthalin.

Im Jahre 1901 hat Martens[2]) eine etwas andere Methode veröffentlicht, indem hier zum erstenmal gekreuzte Prismen zur Anwendung gebracht wurden. Die zu untersuchende Flüssigkeit wurde in eine prismatische Küvette aus Quarz gebracht. Nach Passieren dieser letzteren wurden die Strahlen noch durch ein zweites Prisma aus Flussspat, das senkrecht zum ersteren angeordnet war, hindurchgeschickt und erst dann zur Abbildung auf eine photographische Platte gebracht. Es entstand so ein je nach dem Dispersionsvermögen der Substanz verschieden schiefes und gekrümmtes Spektrum. Aus der

[1]) Über die Dispersion ultravioletter Strahlen, Wied. Ann., Neue Folge **53**, 542 (1894).
[2]) Über die Dispersion ultravioletter Strahlen, Ann. d. Physik (4) **6**, 603 (1901).

Grösse der Ablenkung der einzelnen Spektrallinien konnten wieder die Brechungskoeffizienten genau und vor allem mehr kontinuierlich verfolgt werden. Die optische Ausführung der Anordnung gestattete allerdings noch keine grosse Genauigkeit. Das ganze Spektrum war nur 3 cm lang und enthielt in diesem engen Bereich die Wellenlängen von 4670 Å bis 1850 Å. Die Genauigkeitsgrenze musste darum auch nur auf einige Einheiten der dritten Dezimale eingeschätzt werden.

Untersucht wurde:

1. Schwefelkohlenstoff
2. Monobromnaphthalin
3. Cassiaöl
4. Bariumquecksilberjodidlösung.

Die gleiche Methode wurde später (1903) mit geringen Modifikationen von Flatow benutzt zu seinen Untersuchungen über den Einfluss der Temperatur auf die Dispersion von Wasser und Schwefelkohlenstoff für ultraviolette Strahlen.

Von allen diesen Methoden weicht die folgende, von Fricke[1]) angewandte, prinzipiell vollständig ab. Sie wurde zuerst von Straubel angegeben und gründet sich darauf, dass bei Durchgang von Licht durch eine sehr dünne keilförmige Substanzschicht, ein System von Interferenzstreifen erhalten wird. Die Methode eignet sich hauptsächlich zur Untersuchung stark absorbierender Substanzen. Fricke konnte als erster die Dispersionsanomalien einer Reihe von Substanzen quantitativ verfolgen. Auf seine Resultate wird deshalb im folgenden wieder zurückgegriffen werden. Es sind von Fricke untersucht worden:

1. Fuchsin
2. Malachitgrün
3. Auramin
4. Methylenblau
5. Brom
6. Schwefelkohlenstoff.

Die Versuche an diesen Stoffen zeigten in Übereinstimmung mit der Theorie, dass die zu erwartende Anomalie des Brechungsindex in der Nähe von Absorptionsbanden der verschiedenen Stoffe in ausgesprochener Weise vorhanden war. Dies liess vermuten, dass Feinheiten im Verhalten der Absorptionsspektren, so wie in der Einleitung angedeutet, sich auch im Verlaufe der Dispersion bei sonst „normalen“ Substanzen wieder finden würden. Darum war es wünschenswert, ausser den genannten, teilweise sehr komplizierten Körpern, auch eine möglichst grosse Anzahl einfacher Stoffe in systematischer Weise zu untersuchen. Ein solches Tatsachenmaterial sollte dann die Möglichkeit geben, die Wirkung der einzelnen Atome, Atomgruppen und Bin-

[1]) Jenaer Diss., S. 46 (1904) und Über den Brechungsexponenten absorbierender Flüssigkeiten im ultravioletten Spektrum, Ann. d. Physik (4) **16**, 865 (1905).

dungsarten, aus denen sich alle Körper aufbauen, kennen zu lernen. Für derartige umfangreiche Untersuchungen, die zudem einen möglichst grossen Grad von Genauigkeit aufweisen sollten, hafteten einer jeden von den oben besprochenen Methoden gewisse Mängel an. Es wäre nämlich teilweise die Durchführung der einzelnen Messungen umständlich und zeitraubend gewesen, oder dann würde auf Grund grosser Schichtdicke die Durchlässigkeit für Strahlen schon in Gebieten verhältnismässig schwacher Absorption zu gering gewesen sein. Durch Verwendung und teilweise Weiterbildung einer Methode, welche schon im Jahre 1914 von Victor Henri in einer damals begonnenen Untersuchung angewandt wurde, haben wir versucht, diese Mängel so gut wie möglich zu vermeiden.

II. Technik.

Der bei unseren Versuchen benutzte Apparat bestand im wesentlichen aus einem Quarzspektrographen nach Hilger, einem Refraktometer nach V. Henri, einer Lichtquelle und schliesslich aus einigen Quarzlinsen und Parabolspiegeln.

Der für das Folgende interessanteste Teil der Apparatur war selbstverständlich das Refraktometer. Es soll deshalb im folgenden zunächst beschrieben werden und erst darauf werden wir über die übrigen Teile der Apparatur das Notwendigste hinzufügen. Das eigentliche Refraktometer ist in Fig. 1 für sich skizziert. P ist ein Prisma aus Quarz, dessen eine Seitenfläche a einen zylinderförmigen Ausschnitt enthält, in welchen ein um seine Achse x drehbar montierter Halbzylinder aus Quarz genau hineinpasst. Die Stellung des Halbzylinders ($\measuredangle\, \varphi$) kann durch eine Winkelablesevorrichtung mit Nonius auf eine Minute genau bestimmt werden. Diesem Halbzylinder gegenüber befindet sich ein prismatischer Trog für die zu untersuchenden Substanzen. Die eine Wand des Troges gehört dem Prisma P an. Die drei anderen Wände bestehen aus planparallelen, rechtwinkligen Quarzplatten, die, wie aus Fig. 1 ohne weiteres hervorgeht, mit dem Prisma P und unter sich zusammengekittet sind.

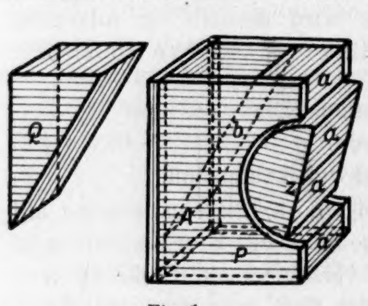


Fig. 1.

Der Winkel i der brechenden Kante A des für die Substanz bestimmten Troges beträgt 30°, ein Quarzkeil Q, von denselben Di-

mensionen wie das Substanzprisma, passt genau in den Trog hinein und kann, als Körper von bekanntem Brechungsvermögen, an Stelle der Substanz hineingesetzt werden.

Die Stellung dieses Apparates in der gesamten Anordnung und der Strahlengang im allgemeinen geht aus den Fig. 2 und 3 hervor. Um eine absolut ruhende punktförmige Lichtquelle zu erhalten, wird mittels einer Quarzlinse L ein Bild des Funkens F auf den horizontalen Spalt projiziert. Ein Spiegel S_1, in dessen Brennpunkt sich der Spalt Sp_1 befindet, reflektiert die von Sp_1 herkommenden Strahlen so, dass sie parallel werden. Das parallele Strahlenbündel gelangt ins Refraktometer. Jeder Strahl erfährt hier — je nach der Wellen-

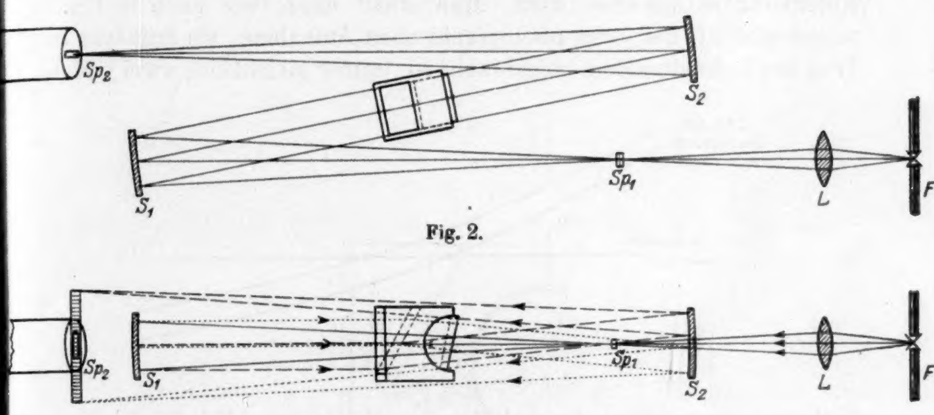


Fig. 2.

Fig. 3.

länge — eine mehr oder weniger grosse Ablenkung durch das Quarz und Substanzprisma. Diese Wirkung des Refraktometers ist in Fig. 3 im Seitenriss an zwei monochromatischen Strahlen von verschiedener Wellenlänge veranschaulicht.

Ein zweiter Spiegel S_2 ist so gestellt, dass sein Brennpunkt mit dem Spalt Sp_2 des Spektrographen zusammenfällt, er vereinigt also die aus dem Refraktometer austretenden Strahlen zu einem scharfen Bilde des Spaltes Sp_1, das aber, je nach der Ablenkung, die die verschiedenen Strahlen im Refraktometer erfahren haben, auf verschiedene Stellen des vertikalen Spaltes des Spektrographen auffallen wird.

Im Spektrographen wird dieses vertikale Spektrum in horizontaler Richtung dispergiert; dadurch entsteht auf der Platte ein geneigtes, im allgemeinen nach unten leicht gekrümmtes Spektrum (Dispersionsspektrum), dessen Ausdehnung in vertikaler Richtung um so grösser

sein wird, je stärker die Substanz dispergiert. Fig. 4 zeigt die Lage dieses Dispersionsspektrums im Vergleich zu einem auf gewöhnliche Weise entstandenen.

Nun kommt die Ablenkung eines von links nach rechts (vgl. Fig. 5) durch das Refraktometer gehenden Strahlenbündels dadurch zustande, dass eine Ablenkung zunächst am Substanzprisma und darauf in einem Quarzprisma (Winkel $i - \varphi$) stattfindet. Der Umstand nun, dass die Flüssigkeit isotrop, das Quarzprisma dagegen doppelbrechend ist (die optische Achse des Quarzes ist parallel zur Kante des Prismas orientiert), bringt es mit sich, dass ein paralleles Strahlenbündel durch das Refraktometer im allgemeinen in zwei Bündel von etwas verschiedener Ablenkung aufgespalten wird. Man erhält dann, wie auch in Fig. 4 angedeutet ist, bei jeder photographischen Aufnahme, wo Substanz im Trog des Refraktometers eingebracht ist, immer gleichzeitig zwei schiefe

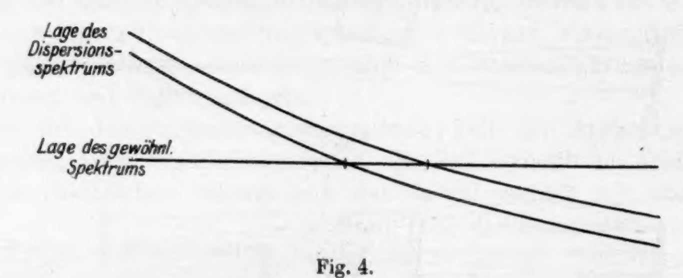


Fig. 4.

Spektren, die annähernd parallel zueinander laufen. Nur für den Fall, dass die Substanz aus dem Refraktometer entfernt und durch den Quarzkeil Q ersetzt ist und ausserdem $\varphi = 0^\circ$ gemacht wird, findet keine Doppelbrechung im Apparate statt; man erhält dann ein einziges gerades, unabgelenktes Spektrum, welches ebenfalls in Fig. 4 eingezeichnet ist.

Der Gang eines Versuches ist dann im allgemeinen der folgende: Es wird zunächst der Winkel $\varphi = 0^\circ$ gemacht, der Quarzkeil in den Trog des Refraktometers eingesetzt und photographiert; man erhält dabei das horizontale Spektrum, welches für jede Wellenlänge festlegt, an welche Stelle ein unabgelenkt durch das Refraktometer gegangener Strahl abgebildet werden muss. Es wird darauf der Quarzkeil aus dem Refraktometer entfernt und der Trog mit der zu untersuchenden Substanz gefüllt. Je nachdem der Brechungsindex dieser Substanz stark von dem des Quarzes verschieden ist oder nicht, wird nun eine mehr oder weniger starke Ablenkung der durch das Refraktometer gehenden Strahlen stattfinden. Diese kann unter Um-

ständen so gross werden, dass das Bild des Spaltes Sp_1 (Fig. 2 und 3) nicht mehr auf den Spalt Sp_2 des Spektrographen fällt. Indem wir dann aber den Quarzzylinder (Fig. 5) aus der 0-Lage herausnehmen, d. h. indem wir dem Winkel φ geeignete Werte φ' erteilen, lässt sich jene Ablenkung rückgängig machen. Es wird darum, nachdem der Trog des Refraktometers mit Substanz gefüllt ist, bei verschiedenen Winkeleinstellungen φ', deren Betrag mit Hilfe eines Nonius mit einer Genauigkeit von 1' abgelesen werden kann, von neuem photographiert.

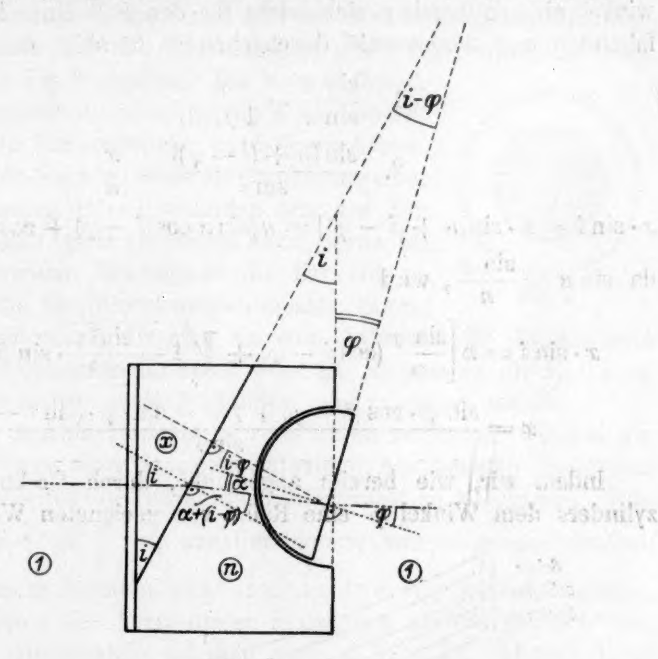


Fig. 5.

Es werden dabei, wie bereits angedeutet, bei jeder Aufnahme zwei, annähernd parallele, im allgemeinen schiefliegende Spektren erhalten und dieses bringt es mit sich, dass die letzteren sich an gewissen Stellen mit dem zuerst auf die Platte gebrachten horizontalen, unabgelenkten Spektrum schneiden. Ein Schneiden der beiden Spektren bedeutet aber nun offenbar, dass die dem Schnittpunkte entsprechenden Wellenlängen, sowohl im horizontalen, wie im schiefen Spektrum dieselbe Ablenkung, also die Ablenkung 0° erfahren haben. Dieser Umstand gibt uns die Möglichkeit, den Brechungsindex x der im Refraktometer eingeführten Substanz in einfacher Weise zu berechnen.

Bezeichnen wir nämlich mit:

$\varphi = \varphi' - \varphi_0$ **den Winkel**, um den der Quarzzylinder aus der 0-Lage herausgedreht ist, mit

i **den brechenden Winkel** des Substanzprismas ($= 30°$), mit

n **den Brechungsindex** (ordentlich bzw. ausserordentlich) des Quarzes und mit

x **den Brechungskoeffizienten** der zu untersuchenden Substanz, und führen wir ausserdem die aus Fig. 5 ersichtlichen Hilfswinkel ein, so ergeben sich leicht für den Fall eines horizontal einfallenden und unabgelenkt durchgehenden Strahles die Beziehungen:

$$1.\quad \frac{\sin\varphi}{\sin\alpha} = \frac{n}{1\,(\text{Luft})}$$

$$2.\quad \frac{\sin[\alpha + (i - \varphi)]}{\sin i} = \frac{x}{n}$$

$$x \cdot \sin i = n \cdot \sin[\alpha + (i - \varphi)] = n[\sin\alpha\cos(i - \varphi) + \cos\alpha \cdot \sin(i - \varphi)],$$

da $\sin\alpha = \dfrac{\sin\varphi}{n}$, wird

$$x \cdot \sin i = n\left[\frac{\sin\varphi}{n}(\cos i - \varphi) + \sqrt{1 - \frac{\sin^2\varphi}{n^2}} \cdot \sin(i - \varphi)\right]$$

$$x = \frac{\sin\varphi \cdot \cos(i - \varphi) + \sqrt{n^2 - \sin^2\varphi} \cdot (\sin i - \varphi)}{\sin i}. \qquad (1)$$

Indem wir, wie bereits angedeutet, durch Drehung des Halbzylinders dem Winkel φ' eine Reihe von geeigneten Werten erteilen,

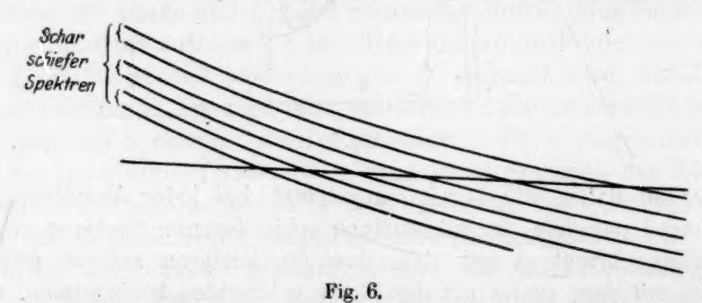


Fig. 6.

und indem wir alle diese Spektren, ohne die Platte zu verschieben, übereinander photographieren (Fig. 6), erhalten wir die Möglichkeit, durch Bestimmung der Schnittpunkte und durch wiederholte Anwendung der gegebenen Formeln, für beliebig viele Stellen des Spektrums die Brechungskoeffizienten zu bestimmen. Um die sehr langwierige logarith-

mische Ausrechnung zu umgehen, konnte ein Nomogramm hergestellt werden, aus dem die x-Werte durch Einsetzen von n_a und n_0 (Brechungsindex des ausserordentlichen und ordentlichen Strahles in Quarz) direkt entnommen werden konnten. Um die Schnittpunkte der beiden Spektren möglichst genau bestimmen zu können, wurde im ersten horizontalen Spalt Sp_1 ein dünner Glasfaden längs und in der Mitte des Spaltes angebracht, wie Fig. 7 zeigt. Dadurch entstanden auf der Platte sowohl im horizontalen, als auch im schiefen Dispersionsspektrum helle, feine Linien, die einen sehr scharfen Schnittpunkt ergaben. Als Beispiel dafür wie die Versuchsplatten etwa aussahen, ist eine Reproduktion in Fig. 8 gegeben. Die Notwendigkeit, die schiefen Spektren für verschiedene Winkeleinstellungen mehrmals hintereinander zu photographieren, hatte den grossen Nachteil, dass die Ausführung einer ganzen Bestimmung unter Umständen sehr viel Zeit in Anspruch nahm, ganz besonders dann, wenn bei stark absorbierenden Substanzen die Expositionszeit entsprechend vergrössert werden musste. Betrug z. B. die Expositionszeit für eine einzelne Aufnahme 20 Minuten und wurden 20 Refraktionskoeffizienten benötigt, so musste für alle zehn Aufnahmen zusammen etwa 3 Stunden lang exponiert werden.

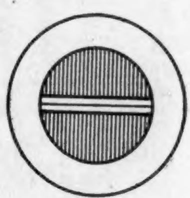
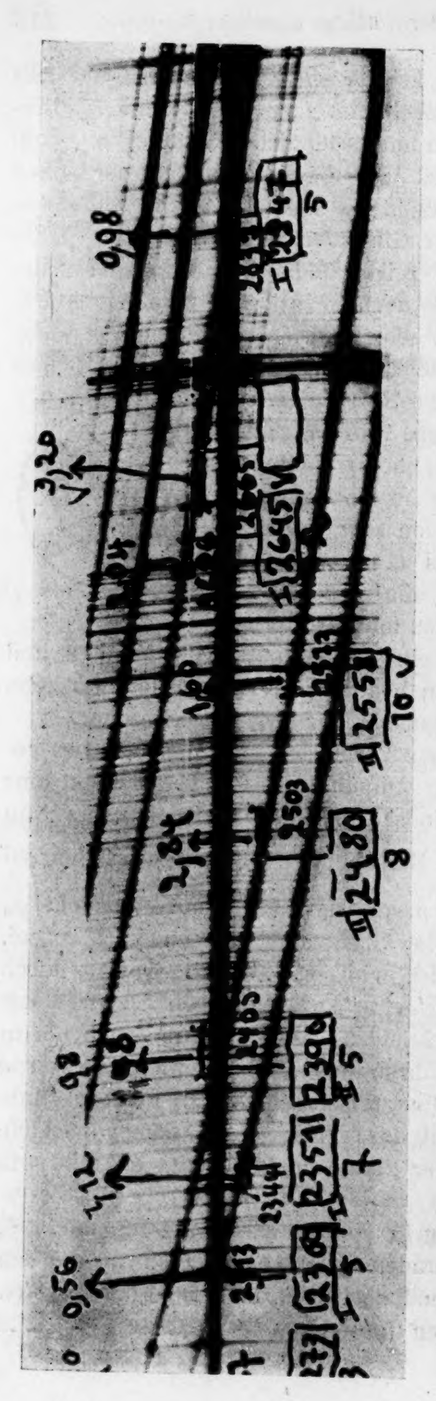


Fig. 7.

Es wurde deshalb versucht, ein Verfahren zu finden, welches gestatten würde, aus einer einzigen Aufnahme des schiefen Spektrums an beliebigen Stellen die Refraktionskoeffizienten zu bestimmen. Nun ist es, solange $\varphi' \ll \frac{\pi}{2}$ ist, zur Berechnung von x gemäss den auf S. 312 angegebenen Formeln, nicht absolut notwendig, dass der Winkel φ_0 bei der Aufnahme des horizontalen Spektrums absolut gleich 0° sei, wenn er nur immer klein gehalten wird, z. B. $\leqq 1°$. Anstatt durch Einstellen verschiedener Winkel φ' eine Anzahl schiefer Spektren mit den horizontalen Spektren zu schneiden, konnte darum auch ein in gewissem Sinne umgekehrtes Verfahren angewendet werden. Es wurde nämlich das gerade Spektrum (Quarzprisma eingesetzt) mehrere Male in Winkelabständen von 10′ auf das vorher aufgenommene schiefe Spektrum photographiert. Auf der Platte entstand dann ein Bild wie in Fig. 9.

Wenn φ' die Winkelablesung für das schiefe Spektrum und a, b, c, d ... die Ablesung für die geraden Spektren bedeuten, so ergeben sich die verschiedenen, bei Anwendung von Formel (1) zu benutzenden Werte für φ aus den Differenzen $(\varphi' - a)$, $(\varphi' - b)$ und $(\varphi' - c)$ ...



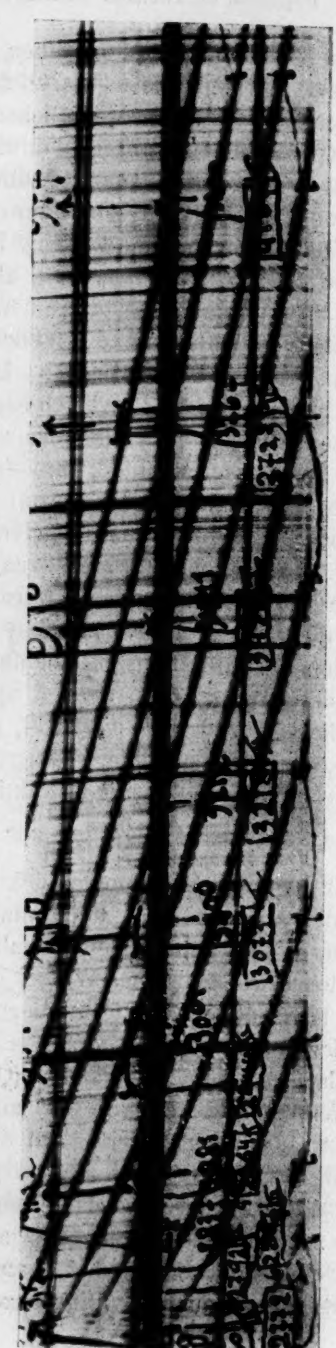


Fig. 8.

Schliesslich konnte noch die mehrmalige Einstellung und Aufnahme der geraden Spektren (Vergleichsspektren), die bei jeder neuen Bestimmung wiederholt werden musste, vermieden werden durch Einführung einer einfachen Hilfsvorrichtung, die im folgenden näher beschrieben werden soll und deren Anwendung zugleich die Genauigkeit wesentlich erhöhte.

Es hat sich nämlich gezeigt, dass die soeben erläuterte Modifikation ausser einem systematischen Fehler, der für den Fall, dass φ' nicht mehr gegen $\frac{\pi}{2}$ vernachlässigbar ist, sich bemerkbar macht, noch eine (allerdings kleine) Fehlerquelle aufwies. Je mehr der Winkel φ_0 von 0° verschieden war, je mehr also die Vergleichsspektren nach unten und oben verschoben wurden, desto ungenauer fielen die Werte der Brechungskoeffizienten aus. Die Vergleichsspektren zeigten dann nämlich leichte Doppelbrechung und waren deshalb unscharf.

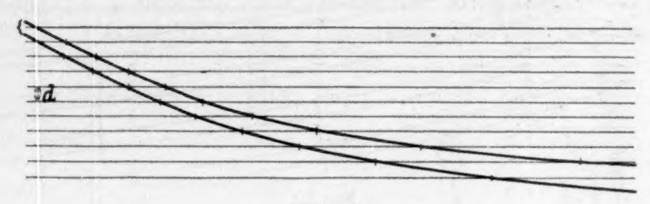


Fig. 9.

Wir haben uns aus diesem Grunde die Aufgabe gestellt, die Lagen der Vergleichsspektren, die bestimmten Einstellungen am Nonius entsprechen (und zwar Winkelabständen von 10′), auf andere Weise festzulegen. Es konnte ein solches System paralleler Linien auf folgende Weise konstruiert werden. Zunächst wurde, wie früher, das Vergleichsspektrum (Refraktometer durch Quarzkeil kompensiert) für Winkel $\varphi = 0$ auf den mittleren Teil des Spektrographen projiziert und photographiert. Dann wurde der Quarzkeil durch eine Substanz ersetzt, die eine ziemlich starke Dispersion aufwies, und, wie oben erwähnt, eine ganze Anzahl von Dispersionsspektren in Winkelabständen von 10′ aufgenommen.

Durch die Schnittpunkte von möglichst weit auseinanderliegenden schiefen Spektren mit dem horizontalen Spektrum wurden (wie Fig. 10 zeigt) vertikale Linien so gelegt, dass sie die über und unter dem Vergleichsspektrum befindlichen Dispersionsspektren an den Stellen schnitten, die den gleichen Wellenlängen angehörten. Alle diese übereinanderliegenden Schnittpunkte müssen den gleichen Brechungskoeffi-

zienten ergeben, und alle benachbarten Punkte müssen einer Winkeldifferenz von $\Delta\varphi' = 10'$ am Nonius entsprechen. Verbinden wir nun alle, den gleichen Winkeleinstellungen entprechenden Punkte durch gerade Linien, wie in Fig. 10, so erhalten wir das gewünschte System paralleler Linien in absolut einwandfreier Weise. Dieses Netz wurde nun aus sehr dünnen Fäden (Haaren) hergestellt, die so in einem Rahmen angebracht wurden, dass das entstandene Gitter bequem vollständig anliegend auf die Platte gelegt werden konnte. Man musste bei der Ausmessung nur Sorge tragen, dass einer der Fäden genau auf das auf der Platte vorhandene Vergleichsspektrum zu liegen kam. Dies konnte mit Hilfe einer speziell hierfür konstruierten Einstellvorrichtung mit Mikrometerschraube leicht und schnell bewerkstelligt werden. Nun konnten die Schnittpunkte der parallelen Fäden mit dem Dispersionsspektrum leicht markiert werden.

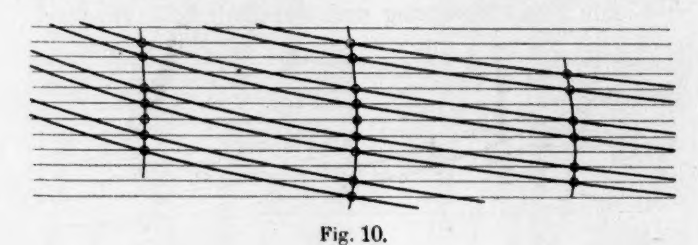


Fig. 10.

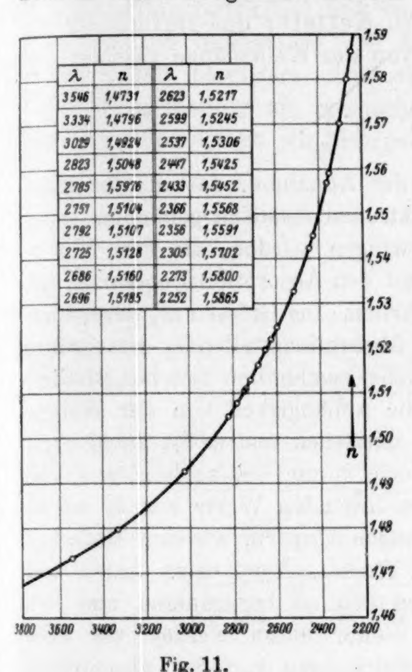
Dieses Verfahren hat offenbar den Sinn, dass ein für allemal festgelegt und markiert wird, um welchen Betrag das schiefe Spektrum in vertikaler Richtung verschoben wird, wenn der Winkel φ' um 10′ geändert wird. Dieser Betrag ist selbstverständlich nur in der unmittelbaren Umgebung der jeweiligen Werte von φ' konstant und die beschriebenen Netze waren darum für die verschiedenen Messbereiche von φ' immer wieder neu zu bestimmen.

Die genauen Werte der Wellenlängen, die jedem Schnittpunkt entsprachen, wurden erhalten, indem der horizontale Abstand vom Schnittpunkt bis zu den nächsten bekannten Linien des Spektrums ausgemessen wurde, worauf sich dann die Wellenlänge beim Schnittpunkt durch graphische Interpolation ergab.

Wie genau die Messung nach diesem Verfahren wurde, zeigt Fig. 11. Hier konnte die Dispersion des Methylcyclohexens, einer Substanz, die infolge ihres ungesättigten Charakters sehr stark dispergiert, bis an die äusserste Grenze des im Quarzspektrographen erreichbaren ultravioletten Spektralgebietes verfolgt werden. Trotz

der starken Dispersion liegen die aus den Winkelablesungen errechneten Werte der Brechungskoeffizienten fast genau auf der Kurve. Nur mit Hilfe dieser grossen Genauigkeit konnte zum ersten Male die schwache Dispersionsanomalie an der Stelle $\lambda = 2600$ Å bis 2700 Å exakt festgestellt werden (vgl. Fig. 25).

Da das parallele Lichtbündel eine verhältnismässig dicke Schicht im Substanzprisma zu passieren hat, so war es unmöglich, stärker absorbierende Teile des Spektrums auf der Platte zu erhalten. Durch die Summierung der Wirkung einer Anzahl kleiner Substanzprismen mit gleich grossen Winkeln an den brechenden Kanten, die alle übereinander angeordnet waren und bei denen also die Strahlen mehrmals denjenigen Teil des Prismas mit der geringsten Schichtdicke zu passieren hatten, konnte eine wesentliche Besserung erzielt werden. Praktisch wurde dies vorläufig erreicht durch Einlage einer Anzahl planparalleler Quarzplatten in das Substanzprisma, wie Fig. 12 zeigt.



λ	n	λ	n
3546	1,4731	2623	1,5217
3334	1,4796	2599	1,5245
3029	1,4924	2537	1,5306
2823	1,5048	2447	1,5425
2785	1,5976	2433	1,5452
2751	1,5104	2366	1,5568
2792	1,5107	2356	1,5591
2725	1,5128	2305	1,5702
2686	1,5160	2273	1,5800
2696	1,5185	2252	1,5865

Fig. 11.

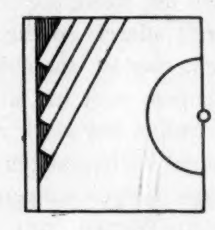


Fig. 12.

III. Ergebnisse der Dispersionsmessungen.

1. Allgemeiner Gang von *n*.

In älteren Arbeiten ist von einer Reihe von Autoren die Dispersion namentlich im Sichtbaren gemessen worden. Bei fast allen Stoffen ergab sich ein regelmässiges Ansteigen des Brechungsindex, wenn man vom langwelligen Gebiete nach dem kurzwelligen Spektralbereich überging. Man hat dann im Anschluss an diese Versuche verschiedene Formeln vorgeschlagen, welche die Abhängigkeit des Brechungsindex

von der Wellenlänge des einfallenden Lichtes wiedergeben sollten. Von diesen Formeln erwies sich eine von Ketteler und Helmholtz abgeleitete Beziehung als besonders geeignet, um eine Übereinstimmung von beobachteten und berechneten Werten der Brechungskoeffizienten herbeizuführen. Für eine Substanz von bestimmter Dichte und für eine bestimmte Temperatur soll nach Ketteler und Helmholtz die Abhängigkeit des Brechungsindex n von der Wellenlänge gegeben sein durch die Beziehung

$$n^2 = 1 + \sum \frac{m_k \cdot \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_k}. \qquad (2)$$

Die Formel ist abgeleitet unter der Annahme, dass in den Molekülen der dispergierenden Stoffe Elektronen elastisch gebunden seien, so dass sie mit Eigenfrequenzen schwingen würden, die den Wellenlängen λ_k entsprechen und welche mit den Absorptionsfrequenzen der betreffenden Stoffe zusammenfallen dürften. Die Grössen m_k bezeichnen Konstanten, die den verschiedenen Absorptionsstellen λ_k zuzuordnen sind. Auch die durch unsere Versuche bestimmten Brechungsindizes lassen sich im wesentlichen, was die Abhängigkeit von der Wellenlänge betrifft, durch solche Formeln darstellen und es ist dabei sogar oft möglich, anstatt verschiedene Werte λ_k und m_k zu benützen, mit einem einzigen, weit im ultravioletten liegenden Werte von λ_k auszukommen. Selbst bei stark absorbierenden Körpern, wie den einfachen aromatischen Verbindungen (Benzol, Toluol, Xylol usw.) traten nur sehr geringe Abweichungen zwischen den so berechneten und den beobachteten Werten von n auf. Weiter unten werden wir aber zeigen, wie gerade die kleinen Abweichungen von der allgemeinen Kurve eine bedeutend detailreichere Kurve ergeben, die sich, ähnlich wie bei der Absorption, aus der Wirkung der einzelnen Bestandteile des Körpers zusammensetzt.

2. Berechnung von MR.

Die Dispersionsgleichung von Ketteler und Helmholtz hat einen Nachteil, indem sie eine immer nur für eine bestimmte Temperatur und Dichte gültige Beziehung darstellt. Es erwies sich deshalb als zweckmässig, zur Darstellung der Ergebnisse die Lorenz-Lorentzsche Formel zu verwenden, welche eine auf Grund verfeinerter Annahmen weitergebildete Ketteler-Helmholtzsche Theorie darstellt. Diese Formel lautet:

$$MR = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} = \sum \frac{r_k \cdot \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_k}.$$

Es bedeutet dabei M das Molekulargewicht einer Substanz, d die Dichte und r_k eine neue für die Absorptionsfrequenz λ_k charakteristische Konstante, welche in diesem Falle von der Temperatur und der Dichte, sowie auch vom Aggregatzustande annähernd unabhängig ist. Die auf der linken Seite stehende, mit MR bezeichnete Grösse wird als Molekularrefraktion bezeichnet und wird sich, da sie, wie angedeutet, für jede Substanz unabhängig von Aggregatzustand und Dichte charakteristisch ist, besonders dazu eignen, das Verhalten verschiedener Stoffe untereinander zu vergleichen. Für die Berechnung der Molekularrefraktion haben wir also, wie aus der obigen Definition hervor-

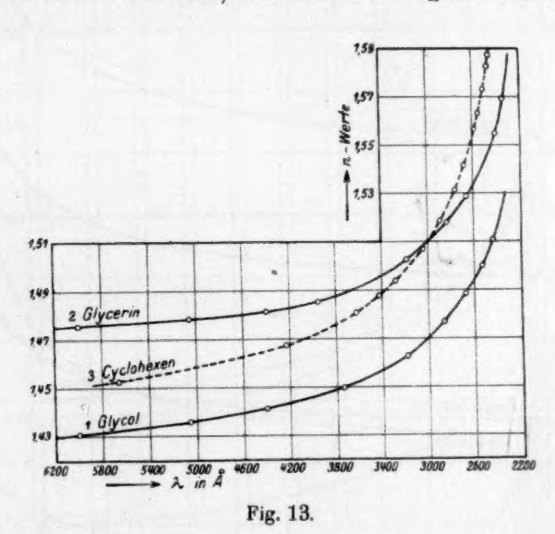


Fig. 13.

geht, die Werte der beobachteten Brechungskoeffizienten mit dem Molekulargewicht und der Dichte zu kombinieren. Die Dichte für die bei der Messung vorhandenen Temperaturen wurde durch graphische Interpolation nach den neuesten Zahlen, die in den Tabellen von Landolt-Börnstein angegeben sind, berechnet. Die Kurven, in welchen die Werte der Molekularrefraktion als Ordinaten und die Wellenlängen in Angströmeinheiten als Abszissen aufgetragen sind, weisen selbstverständlich denselben allgemeinen Gang auf, wie die analogen Kurven, die nur die n-Werte auf der Ordinate enthalten. Da immerhin die n-Werte die Grössen darstellen, welche zunächst direkt aus den Beobachtungen ermittelt wurden, so sollen in Fig. 13 einige n-Kurven mitgeteilt werden; sie sollen auch unter anderem die Genauigkeit der Messungen durch die regelmässige Lage der einzelnen

Bestimmungspunkte anschaulich machen. Bei den *MR*-Kurven sind dann nicht mehr einzelne Beobachtungspunkte, sondern die den ausgeglätteten *n*-Kurven entsprechenden Werte aufgetragen.

3. Untersuchte Substanzen.

Wir wollen nun die für die verschiedenen Substanzen experimentell gefundenen *MR*-Werte, nach den untersuchten Stoffen systematisch geordnet, einzeln angeben. Hier wäre noch zu erwähnen,

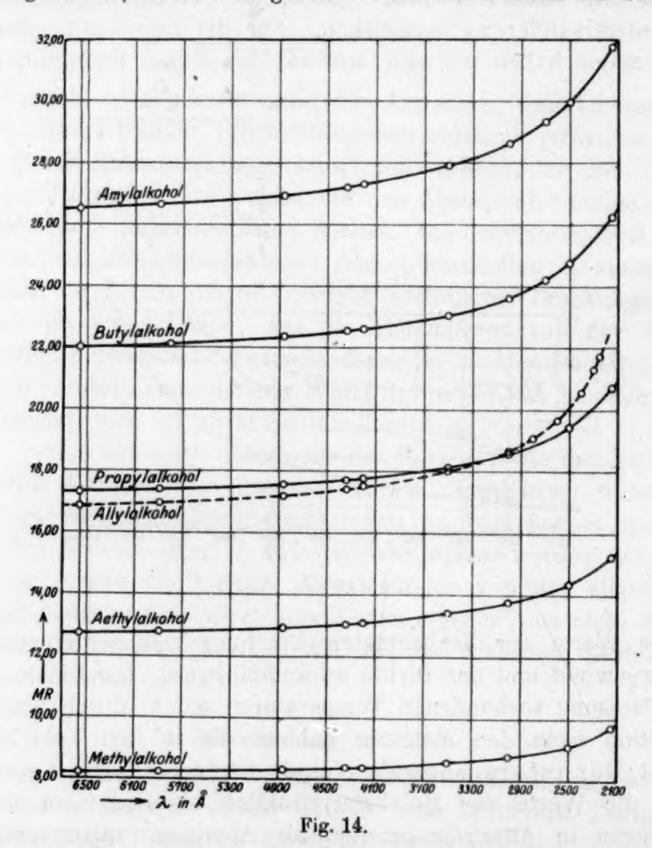


Fig. 14.

dass jeder Körper auf das sorgsamste gereinigt wurde. Als zulässiges Kriterium für absolute Reinheit wurde das Absorptionsspektrum angesehen, das für alle in Betracht kommenden Körper bestimmt wurde. Ausserdem wurde der Siedepunkt und der Brechungskoeffizient im Sichtbaren zu Rate gezogen. Um einen genauen Anschluss der beobachteten *MR*-Kurven an die nach den Tabellen von Landolt-Börn-

stein für das Sichtbare gegebenen Werte zu erhalten, war es gelegentlich notwendig, eine kleine Verschiebung der *MR*-Kurven als Ganzes vorzunehmen. Die relativen Werte der Refraktionskoeffizienten blieben dabei unverändert.

a) Aliphatisch einwertige Alkohole (Fig. 14, Tabelle 1).

Methylalkohol, Äthylalkohol, Propylalkohol, Amylalkohol und Allylalkohol wurden schon früher von V. Henri untersucht.

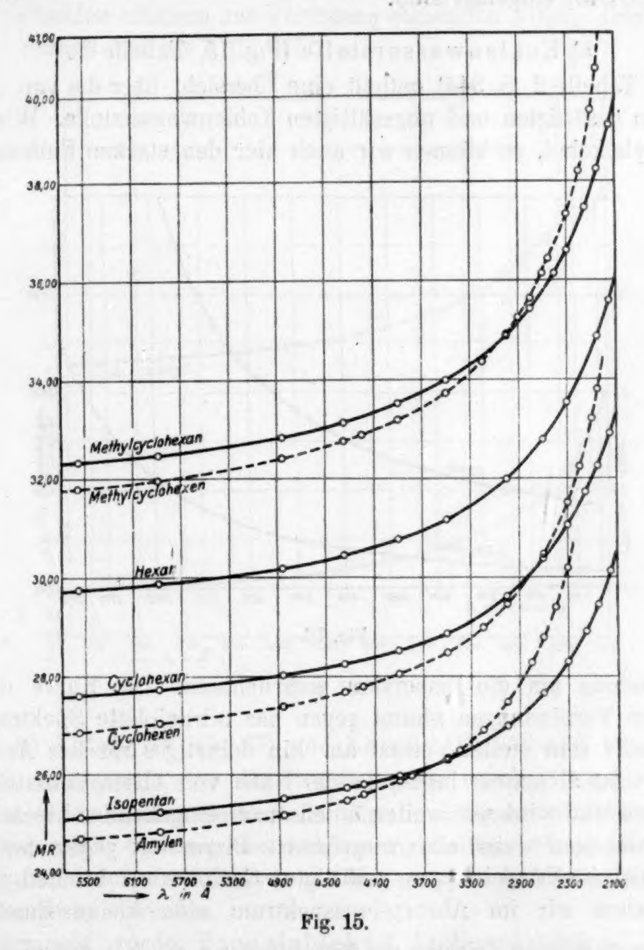


Fig. 15.

Für unsere eigenen Messungen an diesen Stoffen waren die im technischen Teil geschilderten methodischen Änderungen noch entbehrlich, da diese Substanzen keine Absorptionsbanden besitzen und da sie sich

in bezug auf die Dispersion völlig normal verhalten. Um nicht unnötig Zeit zu verlieren, liessen wir es bei einer flüchtigen Überprüfung dieser früheren Werte nach der von Henri selbst angewandten Methode für nur wenige Punkte des Spektrums bewenden. Die Übereinstimmung war vollkommen genau. Von bisher nicht untersuchten Alkoholen wurden dann zum erstenmal gemessen:

Butylalkohol[1]), Amylalkohol[2]), deren Werte ebenfalls in Tabelle 1 (S. 343) eingefügt sind.

b) Kohlenwasserstoffe (Fig. 15, Tabelle 2).

Die Tabelle 2 (S. 344) enthält eine Übersicht über die von uns gemessenen gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffe. Wie schon beim Allylalkohol, so können wir auch hier den starken Einfluss einer

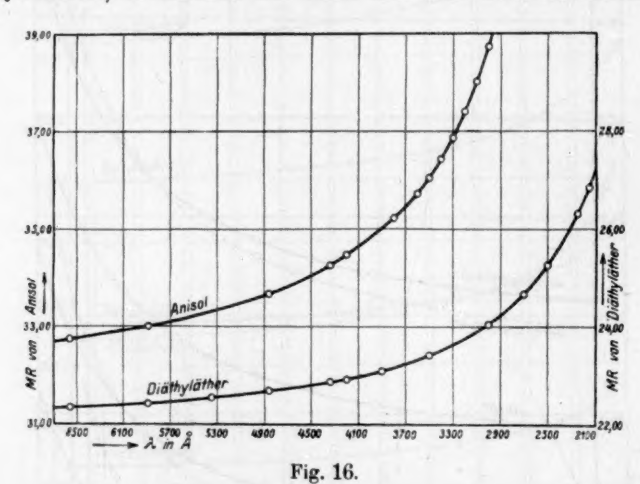


Fig. 16.

Doppelbindung auf die Dispersion wahrnehmen. Die Kurve der ungesättigten Verbindungen nimmt gegen das ultraviolette Spektralgebiet einen relativ sehr steilen Verlauf an. Ein derartiges rasches Ansteigen der Kurve ist allgemein immer in der Nähe von Absorptionsstellen zu beobachten und wird uns weiter unten noch eingehender beschäftigen. Auch Cyclohexen weist eine vergrösserte Dispersion gegen das Ultraviolette auf, im Vergleich zum gesättigten Cyclohexan. Im Methylcyclohexen haben wir im Absorptionsspektrum eine kleine Bande bei

[1]) Herstellung durch Reduktion von Methyläthylketon mittels metallischem *Na* in ätherischer Lösung.

[2]) Von Klingstedt gereinigt und völlig getrocknet durch Destillation über metallischem *Ca*.

$\lambda = 2600$ Å bis 2700 Å. Es ist uns gelungen, wie schon im technischen Teil erwähnt, die durch diese sehr schwache und schmale Absorptionsstelle hervorgerufene Dispersionsanomalie vollständig anzugeben.

c) Äther (Fig. 16).

Gewöhnlicher Schwefeläther von Kahlbaum (durch Destillation über *Na* getrocknet) und Anisol als Beispiel aus der aromatischen Reihe waren die beiden einzigen zur Verfügung stehenden Äther. Das Zahlenmaterial enthält Tabelle 3 (S. 345).

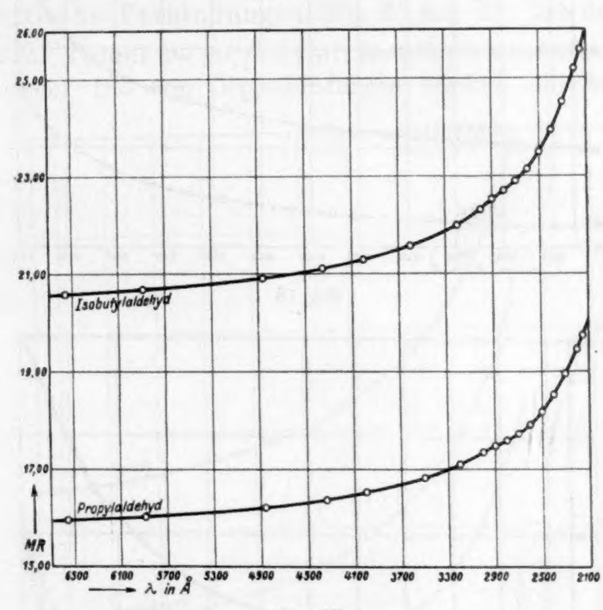
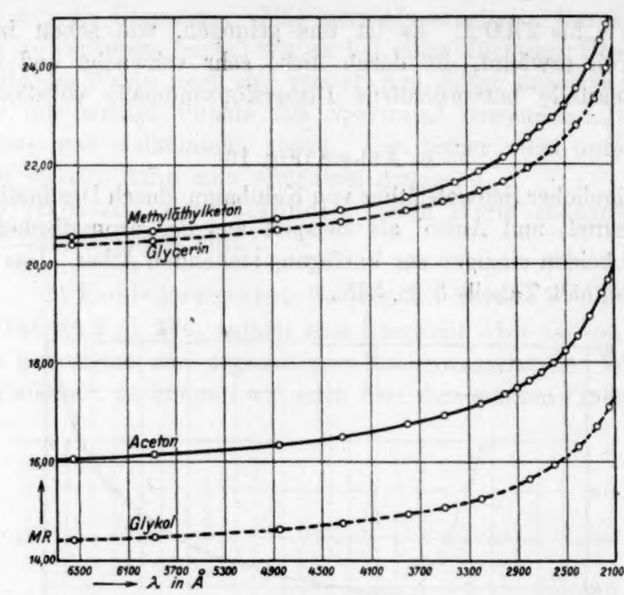


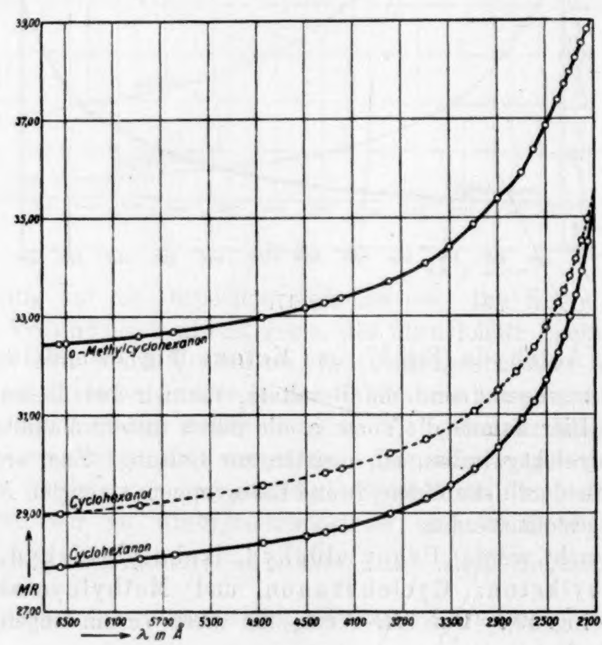
Fig. 17.

d) Aldehyde (Fig. 17) und Ketone (Fig. 18 und 19).

Sehr interessant sind die Resultate, die wir bei diesen Körpern erhielten. Hier kamen die Vorteile, die durch unsere Modifikation der Methode erreicht wurden, am meisten zur Geltung. Zum ersten Male konnten die durch die Aldehyd- und Ketogruppen erzeugten Anomalien genau festgestellt werden.

Untersucht wurde: Propylaldehyd, Isobutylaldehyd, Aceton Methyläthylketon, Cyclohexanon und Methylcyclohexanon (*o* und *p*) (Fig. 19). Die *MR*-Werte für diese Verbindungen sind in der Tabelle 4 enthalten.


Methyläthylketon
Glycerin
Aceton
Glykol
MR
λ in Å
Fig. 18.


o-Methylcyclohexanon
Cyclohexanol
Cyclohexanon
MR
λ in Å
Fig. 19.

e) **Mehrwertige Alkohole und Cyclohexanol** (Fig. 18 und 19).

Glycol und Glycerin (Fig. 18) weisen ganz analoge Dispersionskurven auf. Wahrscheinlich werden die zwei schwachen Knickstellen, die schon bei den gewöhnlichen Alkoholen zu beobachten sind, aber hier etwas stärker in Erscheinung treten, Stellen ganz schwacher Dispersionsanomalien bedeuten. Auch das **Cyclohexanol** (Fig. 19) weist eine analoge Dispersionskurve auf. Alles Weitere ist aus Tabelle 5 und den Figuren zu ersehen.

f) **Aromatische Verbindungen** (Fig. 20 und 21, Tabelle 6 und 7).

Benzol, Toluol, *o*-, *m*-, *p*-Xylol, Mesithylen lieferten völlig normale Kurven. Die drei Doppelbindungen ergeben allerdings starke

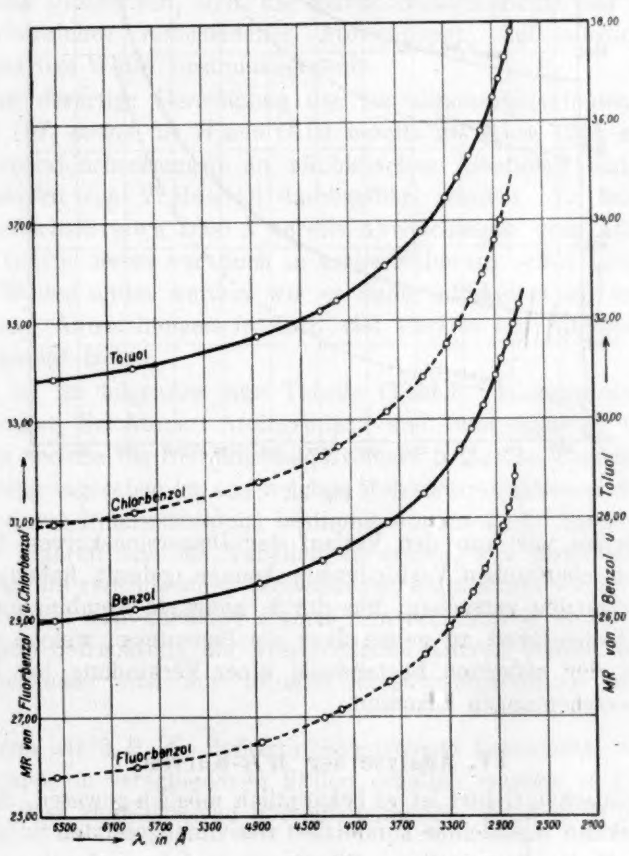


Fig. 20.

Dispersion, die jedoch nicht selektiv ist, d. h. in dem von uns beobachteten Gebiet keine messbare Anomalie erzeugt.

Die Kurven liessen sich deshalb auch sehr gut nach der Formel von Ketteler-Helmholtz darstellen. Voraussichtlich würde erst im weiteren Ultraviolett eine Anomalie festgestellt werden können. Dasselbe ist auch von Fluor-, Chlor-, Brom- und Jodbenzol zu sagen.

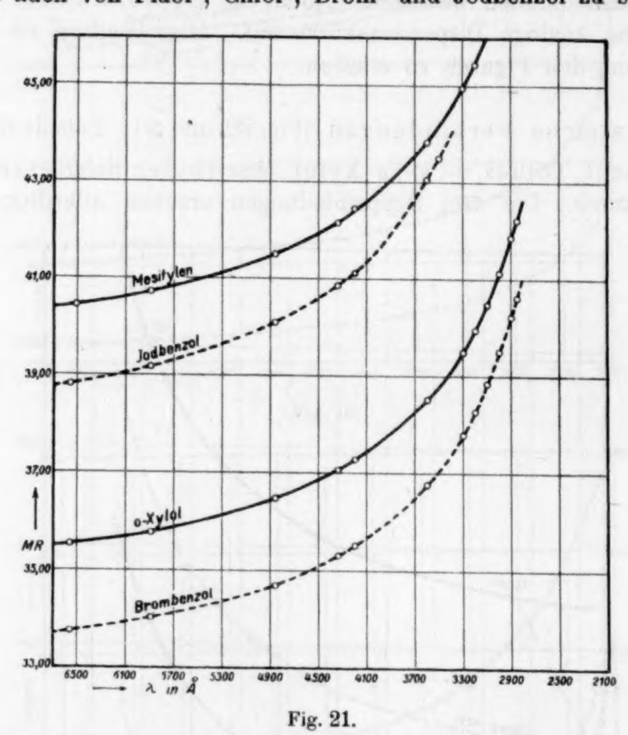


Fig. 21.

Nachdem wir nun den Verlauf der Dispersionskurven für eine Reihe von chemischen Verbindungen kennen gelernt haben, wollen wir im folgenden versuchen, uns durch geeignete Kombination dieser Kurven Rechenschaft zu geben über die Bedeutung, welche der Anwesenheit der einzelnen Bestandteile einer Verbindung bei den Dispersionserscheinungen zukommt.

IV. Analyse der *MR*-Kurven.

Im optischen Gebiet ist es bekanntlich möglich gewesen, die Molekularrefraktion irgendeiner kompliziert zusammengesetzten Substanz in einfacher Weise darzustellen. Hierzu wurde jedem einzelnen der in

der Substanz enthaltenen Atome, jeder Atomgruppe und jedem Verbindungstyp (Doppelbindungen und dergleichen) ein bestimmter Refraktionswert für z. B. gelbes Licht beigelegt. Die Molekularrefraktion irgendeiner Verbindung wurde dann erhalten, indem die Refraktionsäquivalente der Bestandteile der Verbindung zusammengezählt wurden. Eine solche Darstellbarkeit hat zur Folge und auch zur Voraussetzung, dass die Differenz der Molekularrefraktionen zweier Verbindungen, die sich durch die An- bzw. Abwesenheit einer bestimmten Atomgruppe, z. B. einer CH_2-Gruppe, unterscheiden, für jede bestimmte Wellenlänge einen bestimmten Wert hat, unabhängig davon, wie die Substanzen im übrigen gebaut sind. Um zu prüfen, inwiefern eine solche Darstellbarkeit auch für die Refraktion im Ultravioletten möglich ist, haben wir solche Differenzen, d. h. die Refraktionsäquivalente des gesamten Spektralbereiches verschiedener Atomgruppen, auf möglichst verschiedenartige Weise zusammengestellt.

Eine derartige Berechnung des Refraktionsäquivalenten für die Gruppe CH_2 sowie für H und O ist bereits im Jahre 1914 auf Grund von Dispersionsmessungen an aliphatischen Alkoholen und Kohlenwasserstoffen von V. Henri[1]) durchgeführt worden. Es fanden sich dabei unterhalb etwa 2600 Å bereits Abweichungen vom Additivitätsgesetz, indem dieses nur noch in erster Näherung seine Gültigkeit behielt. Weiter unten werden wir es dann mit Fällen zu tun haben, wo solche Abweichungen in noch viel klarerer und eindrücklicherer Weise zutage treten.

Es ist im folgenden eine Tabelle (Tabelle 7a) zusammengestellt, aus welcher die Atome, Atomgruppen und Bindungsarten ersichtlich sind, für welche die Refraktionsäquivalente bestimmt wurden und wo gleichzeitig angegeben ist, aus welchen Molekularrefraktionen diese Äquivalente durch Differenzbildung bestimmt worden sind. Ausserdem wird auf die Figuren und die Tabellen verwiesen, aus denen die Einzelwerte für die verschiedenen Wellenlängen entnommen werden können. Wir möchten nun zunächst einmal rein rechnerisch durch eine vergleichende Betrachtung der verschiedenen Kurven feststellen, welche Hauptmerkmale sich aus unseren Versuchsergebnissen herauslesen lassen.

Wenn wir z. B. die Refraktionsäquivalente betrachten, die für die CH_2-Gruppe in verschiedenen Fällen erhalten worden sind, so zeigt es sich, dass einigermassen übereinstimmende, wenn auch nicht ganz

---

[1]) V. Henri, Chem. News **158**, 1892 (1914).

Tabelle 7a. Übersicht über die Berechnung der in den Tabellen und Kurven angegebenen *MR*-Werte für die in Betracht kommenden Atome, Atomgruppen und Bindungsarten.

Molekülbestandteil	Kombination	Hinweis auf Tabellen und Figuren
CH_2 aus Alkoholen	Mittel aus fünf homologen Alkoholen	Tabelle 8 Fig. 22
CH_2 „ Kohlenwasserstoffen	Hexan—Pentan	
CH_2 aus Ketonen	Methyläthylketon—Aceton	Tabelle 9 Fig. 22, 22a und 22b
CH_2 „ Aldehyden	Butylaldehyd—Propylaldehyd	
CH_2 „ Cyclohexanonen	*o*- und *p*-Methylcyclohexanon—Cyclohexanon	
H_2 aus aliph. Kohlenwasserst.	Hexan—$(CH_2)_6$	Tabelle 10
H „ „ „	$\frac{H_2}{2}$	
OH aus aliph. Alhoholen	$CH_3OH—CH_3$	Tabelle 11 Fig. 23
OH „ „ „	$C_2H_5OH—C_2H_5$	
OH „ „	$C_3H_7OH—C_3H_7$	
OH „ „ „	$C_4H_9OH—C_4H_9$	
OH „ „ „	$C_5H_{11}CH—C_5H_{11}$	
$(OH)_3$ aus Glycerin	Glycerin—$(3\,CH_2—H)$	Tabelle 12 Fig. 24
OH „ „	$\frac{(OH)_3}{3}$ (aus Glycerin)	
$(OH)_2$ „ Glycol	Glycol—$2\,CH_2$	
OH „ „	$\frac{(OH)_2}{2}$ (aus Glycol)	
$C{=}C$ aus Allylalkohol	$C_3H_5OH—(C_3H_7OH—H_2)$ Allylalkohol Propylalkohol	Tabelle 13 Fig. 25
$C{=}C$ „ Amylen	$C_5H_{10}—(C_5H_{12}—H_2)$ Amylen	
$C{=}C$ „ Cyclohexen	$C_6H_{10}—(C_6H_{12}—H_2)$ Cyclohexen Cyclohexan	
$C{=}C$ „ Methylcyclohexen	$C_7H_{12}—(C_7H_{14}—H_2)$ Methylcyclohexen Methylcyclohexan	
$3\,(C{=}C)$ aus Benzol	$C_6H_6—(C_6H_{12}—3\,H_2)$ Benzol Cyclohexan	Tabelle 14

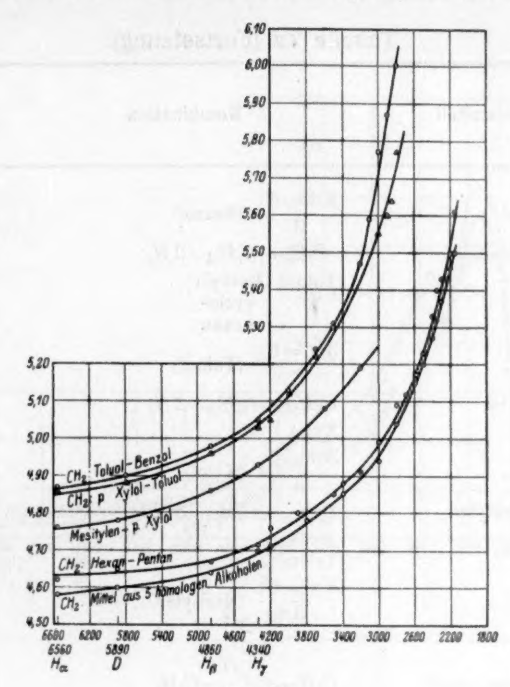


Fig. 22.

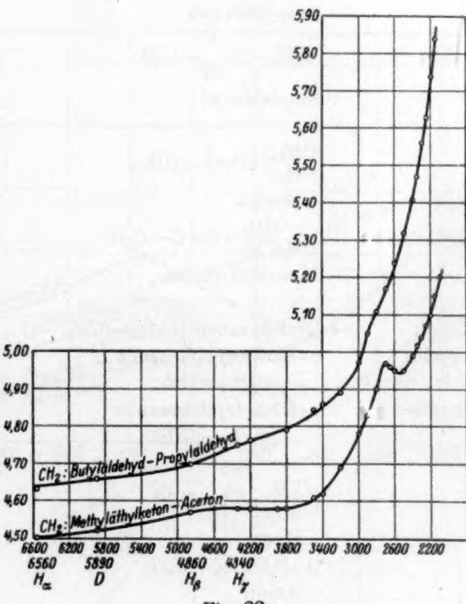


Fig. 22a.

Tabelle 7a (Fortsetzung).

Molekülbestandteil	Kombination	Hinweis auf Tabellen und Figuren
$C{=}C$ aus Benzol	$\frac{3\,(C{=}C)}{3}$ (Benzol)	Tabelle 14 und 14a Fig. 26
$3\,(C{=}C)$ aus Toluol	$C_7H_8-(C_7H_{14}-3\,H_2)$ Toluol Methyl-cyclo-hexan	
$C{=}C$ „ „	$\frac{3\,(C{=}C)}{3}$ (Toluol)	
$3\,(C{=}C)$ „ Xylol	$C_8H_{10}-(C_8H_{16}-3\,H_2)$ Xylol	
$(C{=}C)$ „ „	$\frac{3\,(C{=}C)}{3}$ (Xylol)	
$3\,(C{=}C)$ „ Mesitylen	$C_9H_{12}-(C_9H_{18}-3\,H_2)$ Mesi-tylen	
$C{=}C$ „ „	$\frac{3\,(C{=}C)}{3}$ (Mesitylen)	
$C\langle^{O}_{H}$ aus Propylaldehyd	$C_3H_7-C\langle^{O}_{H}-C_3H_7$ Propylaldehyd	Tabelle 15 Fig. 27
$C\langle^{O}_{H}$ „ Butylaldehyd	$C_2H_5-C\langle^{O}_{H}-C_2H_5$ Butylaldehyd	
$C{=}O$ aus Aceton	$^{CH_3}_{CH_3}{>}C{=}O-(CH_3)_2$ Aceton	Tabelle 16 Fig. 28
$C{=}O$ „ Methyläthylketon	$^{CH_3}_{CH_3CH_2}{>}C{=}O-C_3H_8$ Methyläthylketon	
$C{=}O$ aus Cyclohexanon	Cyclohexanon $(C_6H_{12}-CH_2)$	Tabelle 17 Fig. 29
$C{=}O$ „ o-Methylcyclohexanon	o-Methylcyclohexanon $(C_7H_{14}-CH_2)$	
$C{=}O$ aus p-Methylcyclohexanon	p-Methylcyclohexanon $(C_7H_{14}-CH_2)$	
OC_2H_5 aus Äther	$\left(^{C_2H_5}_{C_2H_5}{>}O\right)-C_2H_5$ Äther	Tabelle 18 Fig. 30
OCH_3 „ Anisol	$(C_8H_5OCH_3)-C_6H_5$ Anisol	

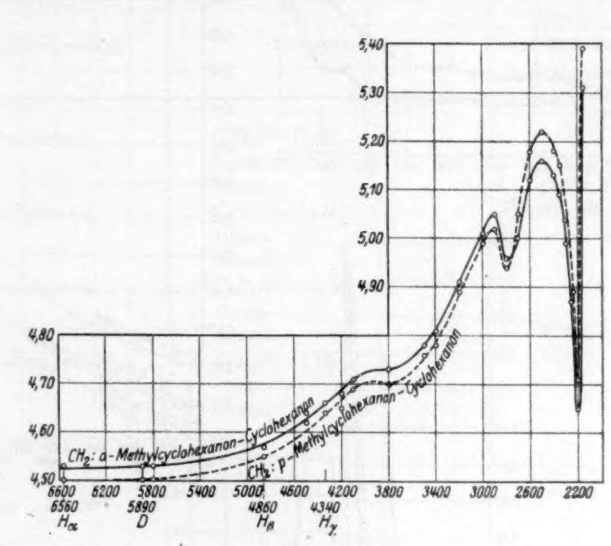


Fig. 22b.

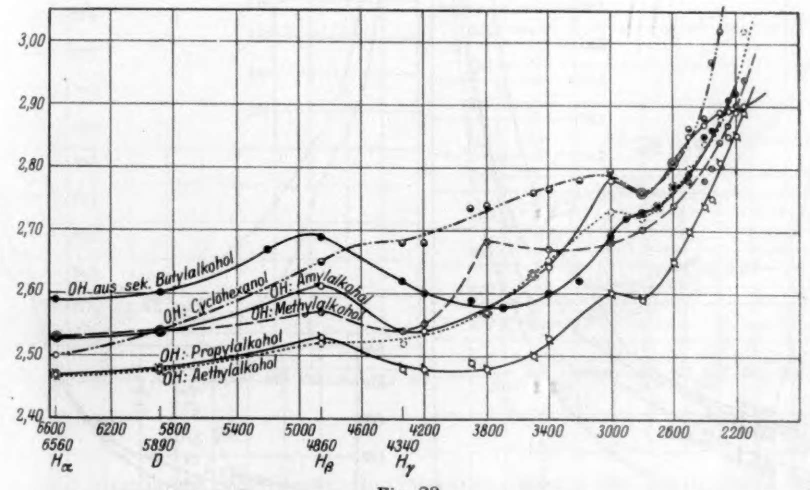


Fig. 23.

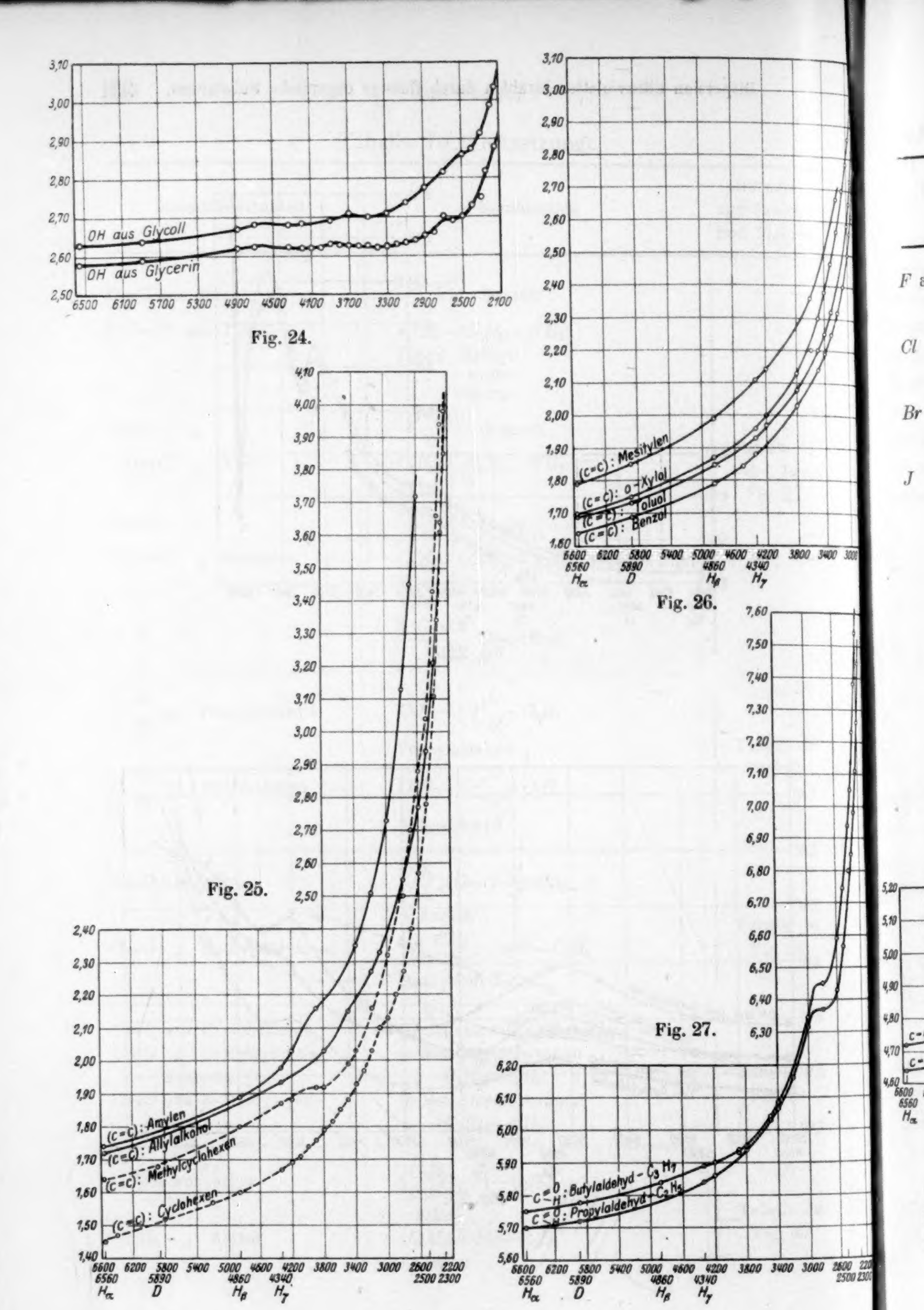


Fig. 24.

Fig. 25.

Fig. 26.

Fig. 27.

Tabelle 7a (Fortsetzung).

Molekülbestandteil	Kombination	Hinweis auf Tabellen und Figuren
F aus Fluorbenzol	$C_6H_5F—C_6H_5$ Fluorbenzol	Tabelle 19 Fig. 31
Cl „ Chlorbenzol	$C_6H_5Cl—C_6H_5$ Chlorbenzol	
Br „ Brombenzol	$C_6H_5Br—C_6H_5$ Brombenzol	Tabelle 19 Fig. 32
J „ Jodbenzol	$C_6H_5J—C_6H_5$ Jodbenzol	

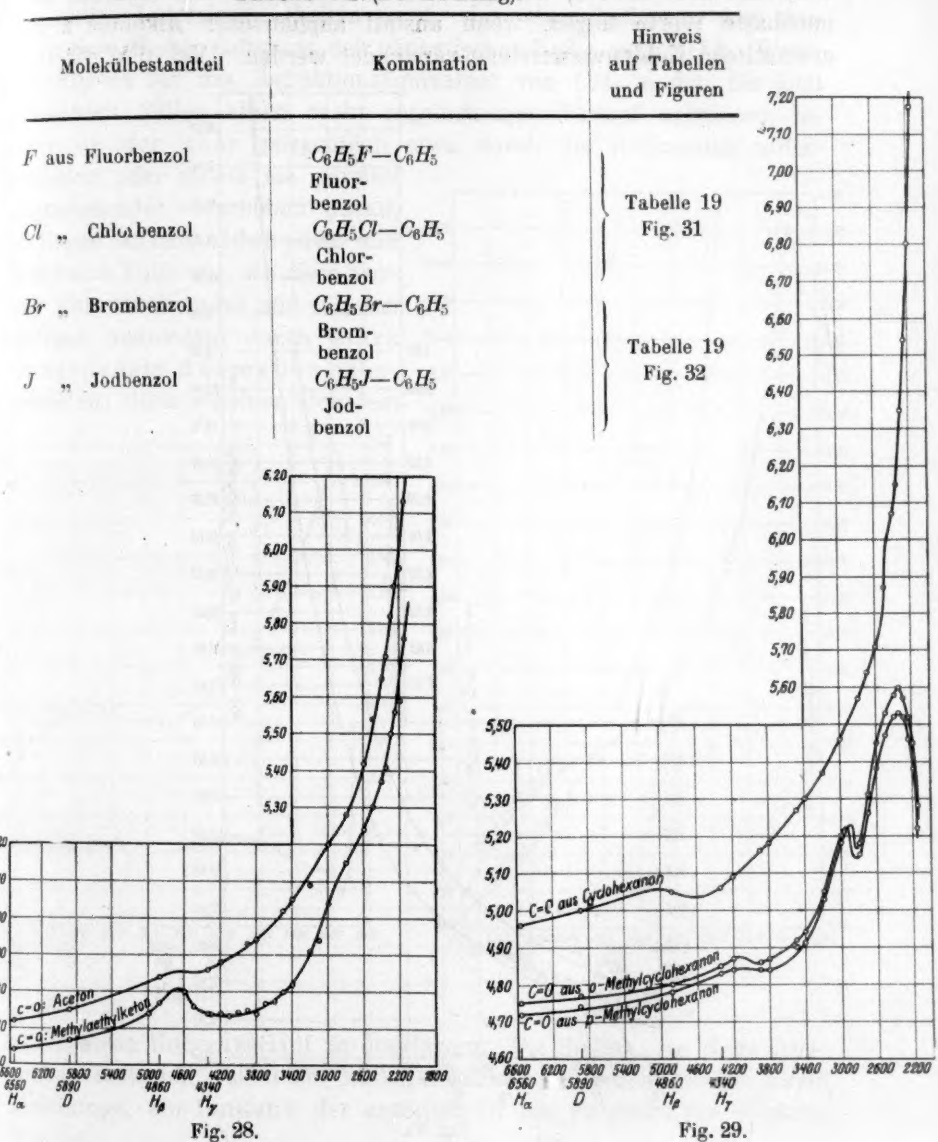


Fig. 28.

Fig. 29.

exakt identische Werte erhalten werden, wenn die Äquivalente aus sehr analog gebauten Stoffen, z. B. aus verschiedenen aliphatischen Kohlenwasserstoffen oder aus verschiedenen Alkoholen bestimmt wer-

den, dass aber andere, wenn auch wiederum unter sich ziemlich benachbarte Werte folgen, wenn anstatt aliphatischer Alkohole z. B. aromatische Kohlenwasserstoffe verwendet werden. [Vgl. (Fig. 22) die

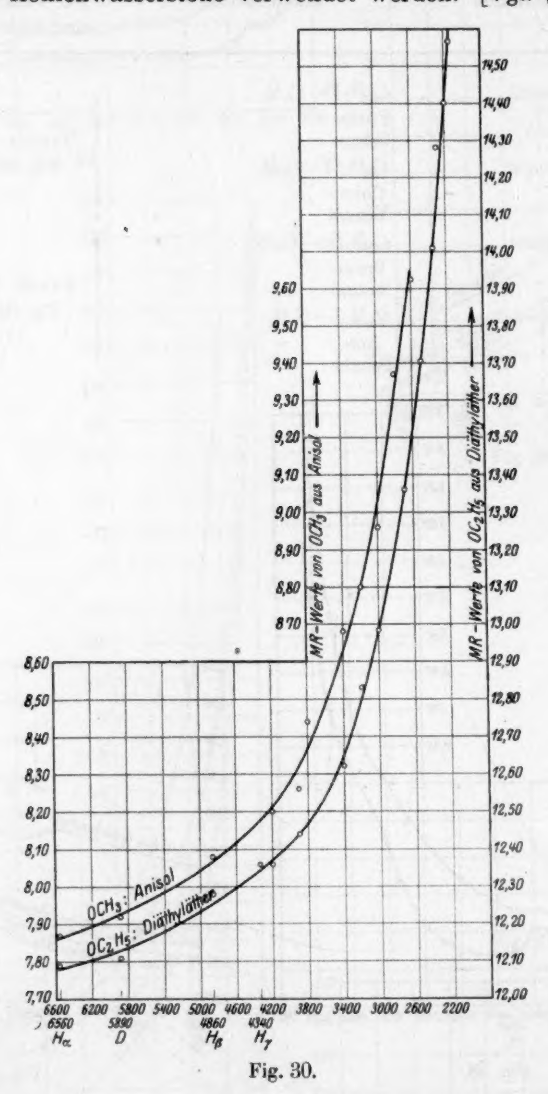


Fig. 30.

Kurven für CH_2 aus fünf homologen Alkoholen mit denen für CH_2 aus Toluol oder Xylol.] Wie gesagt, treten aber auch innerhalb solcher Gruppen Abweichungen auf, die unter Umständen sogar beträchtlich

werden können (z. B. CH_2 aus Mesitylen minus Paraxylol, wo ein Refraktionsäquivalent erhalten wird, das etwa halbwegs der aromatischen Reihe, halbwegs der aliphatischen Reihe entspricht). Wenn die Kurven für das Refraktionsäquivalent von CH_2 in den bis jetzt genannten Fällen einen recht regelmässigen Verlauf aufwiesen, indem sie sich zwar gelegentlich etwa durch die Krümmung unterschieden oder indem sie parallel gegeneinander verschoben waren, so liegen bei den **Aldehyden** und **Ketonen** Fälle vor, wo diese Kurven sich voneinander und von den vorigen ausserdem durch **stark ausgeprägte Anomalien** unterscheiden; diese scheinen sich dem

Fig. 31.

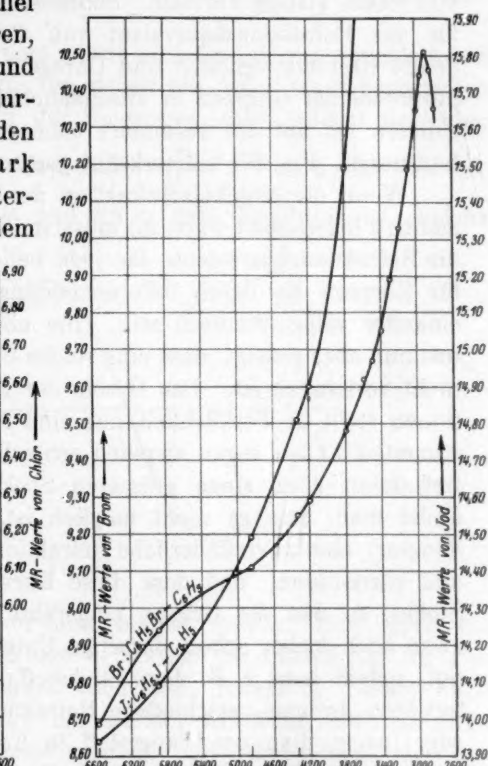


Fig. 32.

allgemeinen Kurvenverlauf zu überlagern. Die Stellen, wo diese Anomalien auftreten, fallen mit Absorptionsstellen der betreffenden Stoffe zusammen, ein Umstand, der natürlich für das Folgende von Wichtigkeit ist.

Ähnliches lässt sich konstatieren, wenn wir zu einer Betrachtung des Refraktionsäquivalents der Hydroxylgruppe übergehen. Die Kurven steigen auch hier alle ganz allgemein gegen das Ultraviolette hin an,

zeigen aber dabei individuelle Schwankungen, die gelegentlich (vergleiche etwa den Fall von *OH* aus sekundärem Butylalkohol) recht bedeutende Beträge annehmen können. Auch die Kurven, welche das Refraktionsäquivalent der Doppelbindung bezeichnen, sind sämtlich voneinander verschieden und zeigen an den Stellen, wo die Stoffe Absorptionsbanden besitzen, eine mehr oder weniger starke Abweichung von einem glatten Verlaufe. Schliesslich ist auch noch auf die Kurven für das Refraktionsäquivalent von *CO* aufmerksam zu machen, an denen Regelmässigkeiten und Unregelmässigkeiten wie bei den bisher besprochenen Gruppen in anschaulicher Weise zutage treten. Insbesondere sei auf die besonders schönen Kurven für *CO*, aus Cyclohexanonen (Fig. 29) aufmerksam gemacht.

Wenn die Molekularrefraktion der organischen Stoffe eine streng additive Eigenschaft wäre, so müssten, wie schon oben einmal erwähnt, die Refraktionsäquivalente für jede beliebige Gruppe, einerlei aus was für Körpern sie durch Differenzbildung gebildet worden sind, untereinander völlig identisch sein. Die eben betrachteten Kurven haben uns nun aber gezeigt, dass eine solche Übereinstimmung im allgemeinen nicht vorhanden ist. Das Gesetz der Additivität der Molekularrefraktionen stellt in Wirklichkeit nur eine Annäherung dar, welche in bestimmten Fällen sogar ziemlich schlecht sein kann. Wenn man die Refraktion über einen grösseren Spektralbereich genau verfolgt, so findet man, dass es nicht möglich ist, einer Atomgruppe oder Bindungsart eine unveränderliche Refraktionsäquivalenzkurve ein für allemal zuzuordnen, und dass diese Kurve viel mehr von der Art des Stoffes, in den die Gruppe eingeführt wird, abhängig ist. Man hat zwar auch bisher schon derartige Unterschiede bisweilen berücksichtigt, indem man z. B. dem Stickstoff in primären, sekundären und tertiären Aminen verschiedene Refraktionsäquivalente zugewiesen hat, oder indem man den Sauerstoff in Ketonen vom Hydroxylsauerstoff unterschieden hat. Wenn auch die Hervorhebung derartiger allgemeiner Unterschiede sicher ihre Berechtigung hat, so stellen wir doch fest, dass auf solche Weise immer nur Näherungsgesetze erhalten werden, und dass ein und dieselbe Atomgruppe, in im übrigen ähnlich gebaute Verbindungen eingeführt, verschiedene Refraktionsäquivalente besitzen kann. In schöner Weise ist dies etwa aus dem Beispiel *CO* aus Methylätylketon und *CO* aus Aceton erkennbar.

Die schon mehrmals hervorgehobene Tatsache, dass die Abweichungen vom Additivitätsgesetz der Molekularrefraktion besonders stark in denjenigen Wellengebieten auftreten, wo die betrachteten

Stoffe Absorptionsbanden besitzen, legt es nahe zu der weiteren Diskussion der obwaltenden Verhältnisse, die Dispersionsformel von Lorenz-Lorentz herbeizuziehen. Die Formel lautet ja

$$MR = \frac{n^2 - 1}{n^2 - 2} \cdot \frac{M}{d} = \sum \frac{r_k \cdot \lambda^2}{\lambda - \lambda_k^2}$$

und die Absorptionsfrequenzen spielen darin eine sehr wesentliche Rolle.

Die Refraktion eines Körpers würde sich danach aus verschiedenen Summanden zusammensetzen, von denen ein jeder einer bestimmten Absorptionslinie zugehört. In der Umgebung einer isoliert liegenden Linie würde die Refraktion sein: $MR = \frac{r_k \cdot \lambda}{\lambda^2 - \lambda_k^2}$, wo λ_k die Wellenlänge der Absorptionslinie ist und wo r_k eine Konstante ist, welche

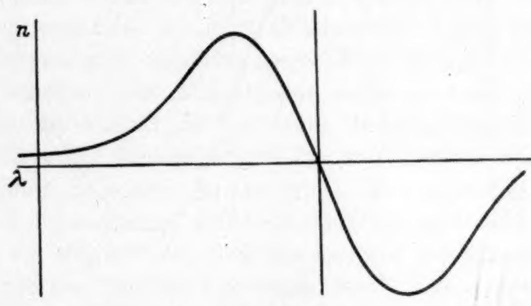


Fig. 33.

die Intensität der betreffenden Linie messen würde. Das durch die Formel geforderte Anwachsen der Refraktion ins Unendliche für den Fall $\lambda = \lambda_k$ tritt in Wirklichkeit nicht ein, indem in diesem Falle Dämpfungen merklich werden, die bei der Ableitung der Lorenz-Lorentz-Formel vernachlässigt wurden. Die Abhängigkeit der Refraktion in der Umgebung und im Inneren eines Absorptionsgebietes ist dann, wie Voigt gezeigt hat, etwa durch einen Verlauf gegeben, wie ihn Fig. 33 zeigt. Das Wesentliche daran ist das, dass die Refraktion stark ansteigt, wenn man sich von der langwelligen Seite her einer Absorptionslinie nähert, dass sie negativ wird, wenn man auf die kurzwellige Seite der Absorptionslinien übergeht, um dann beim Übergang zu noch kürzeren Wellen allmählich wieder gegen Null anzuwachsen. Dieses allgemeine Verhalten ist schon bei vielen Stoffen, namentlich bei Gasen bestätigt worden. Im allgemeinen treten aber, wie in Gleichung (3) schon durch das Summenzeichen angedeutet ist,

bei einer Substanz verschiedene Absorptionsbanden von verschiedener Intensität auf. Der wirkliche Verlauf der Refraktion ist dann durch eine Überlagerung von verschiedenen Kurven von derselben Art wie sie Fig. 33 zeigt, gegeben. Von besonderer Wichtigkeit für uns wird der Fall sein von einer Überlagerung der Dispersion einer sehr starken, weit im Ultravioletten liegenden Bande mit der Dispersion einer schwachen, noch im Messbereich liegenden Absorptionsbande. Der bei einer solchen Überlagerung entstehende Dispersionsverlauf ist in Fig. 34 dargestellt. Man wird sich leicht überzeugen, dass alle von uns mitgeteilten Anomalien der Refraktionskurven in dieser Weise aufgefasst werden können; etwas analoges gilt dann selbstverständlich

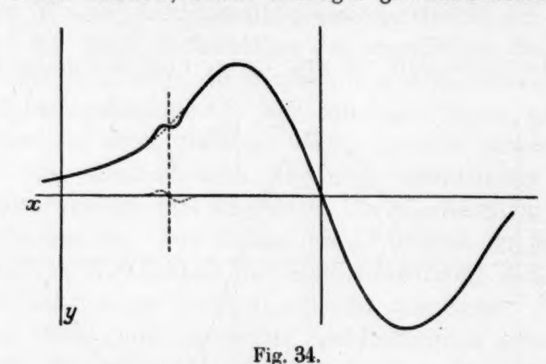


Fig. 34.

auch für die Refraktionsäquivalente von Atomgruppen oder Bindungsarten, da diese ja nur durch Differenzbildung aus Molekularrefraktionskurven gebildet sind.

Aus der Formel (3) ist sofort ersichtlich, dass jede Veränderung der Wellenlänge oder Intensität an den Absorptionsbanden einer Atomgruppe oder einer Bindungsart auf das Refraktionsvermögen eine Rückwirkung haben muss. Wir werden demgemäss versuchen, die Abweichungen vom Gesetz der Additivität der Molekularrefraktionen in Zusammenhang damit zu bringen, dass die verschiedenen Gruppen sich in bezug auf die Absorption gegenseitig beeinflussen.

Um die verschiedenen Möglichkeiten, wie eine solche Beeinflussung sich in den Refraktionserscheinungen äussern kann, festzustellen, erscheint es zweckmässig, vier verschiedene Fälle zu unterscheiden.

1. Es wird eine farblose Gruppe, d. h. eine Gruppe, die an und für sich im untersuchten Spektralbereich keine Absorptionsbanden besitzt, in eine Verbindung eingeführt, die ebenfalls farblos ist.

2. Eine farblose Gruppe wird in eine farbige Verbindung eingeführt.

3. Eine farbige Gruppe wird in eine farblose Verbindung eingeführt.

4. Eine farbige Gruppe wird in eine ebenfalls farbige Verbindung eingeführt.

1. Fall. Aus der Tatsache, dass alle aliphatischen Kohlenwasserstoffe im Spektralbereich von $\lambda = 6500$ bis $\lambda = 2100$ Å keine Absorptionsbanden besitzten, kann geschlossen werden, dass etwa die CH_2-Gruppe an und für sich keine Absorptionsbanden in dem genannten Bereiche besitzt. Die Einführung von CH_2 in aliphatische Kohlenwasserstoffe ist somit ein Beispiel für einen Fall, wo sowohl die eingeführte Gruppe wie der Stoff, in den sie eingeführt wird, farblos ist, d. h. wo alle überhaupt vorkommenden Absorptionsfrequenzen sehr weit im Ultravioletten liegen (bei $\lambda < 2000$ Å). In der Dispersionsformel sind daher alle $\lambda_k^2 < \lambda^2$ (wenn λ von 6500 bis 2100 Å variiert wird). Wenn darum bei Einführung von CH_2 in die Verbindung die Frequenzen der vorhandenen Gruppen auch in geringfügiger Weise geändert würden, oder wenn die Frequenzen der CH_2-Gruppe selber von der Struktur des Restes, in den sie eintritt, in kleinerem Masse abhängen würden, so müsste das doch für die Dispersion im untersuchten Spektralgebiete zu relativ kleinen Störungen Anlass geben. Das ist insbesondere dann der Fall, wenn diejenigen λ_i, welche starken Absorptionsbanden (grosse Koeffizienten r_i) entsprechen, viel kleiner wie die kürzesten λ sind, für welche noch die Dispersion gemessen wird. Ganz dementsprechend zeigt es sich auch, dass den aliphatischen Kohlenwasserstoffen der CH_2-Gruppe ein Refraktionsäquivalent zukommt, welches nahezu unabhängig von der zur Bestimmung benutzten Kombination ist (vgl. Fig. 22). Solange man nur die Dispersion im sichtbaren Spektralgebiete untersuchte, gehörten die meisten Stoffe und die meisten Atomgruppen zu der hier vorliegenden Klasse und demgemäss fand man dann für dieses Gebiet die Gesetze der Additivität der Molekularrefraktionen nahezu bestätigt.

2. Fall. Ein Beispiel für den zweiten Fall, die Einführung einer farblosen Gruppe in einen farbigen Rest ist offenbar bei der Einführung von CH_2 in Aldehyde und Ketone verwirklicht, z. B. beim Übergang von Aceton zu Methylätylketon oder Propylaldehyd zu Butylaldehyd. Hier sind an der Stelle, wo Aceton und Methylätylketon absorbieren, auch in der Kurve Methylätylketon minus Aceton (CH_2) starke Anomalien vorhanden. Es dürfte dieses in der Weise zu verstehen sein, dass sowohl Aceton, wie Methyläthylketon in der Gegend von 3500 bis 2300 Å ziemlich starke Absorptionsbanden besitzen, deren Frequenzen

und eventuell Intensitäten nicht ganz genau zusammenfallen. Die Existenz jener Absorptionsbanden dürfte der CO-Gruppe zu verdanken sein, indem alle Ketone in jener Gegend Banden besitzen. Diese Zugehörigkeit ist schon von V. Henri in seinem Buche „Etudes de Photochimie“ nachgewiesen worden. Der Einfluss der Einführung einer CH_2-Gruppe in Aceton dürfte also etwa darin zu suchen sein, dass dadurch erstens die Dispersion erhöht wird, indem der Dispersionsanteil einer neu in die Verbindung eintretenden Gruppe (CH_2) mit den ihr eigenen Eigenfrequenzen usw. hinzukommt und dass aber zweitens auch die Eigenfrequenzen (und Intensitäten) und damit der Dispersionsanteil von schon im Molekül vorhandenen Gruppen beeinflusst wird. Dieser zweite Einfluss ist bei Aceton und Methylätylketon besonders wichtig, indem er hier zu den beobachteten starken Anomalien in der Differenzkurve der beiden Molekularrefraktionen Anlass gibt. Ein solcher Einfluss von neuen in die Verbindung eingetretenen Gruppen auf die Frequenz und Intensität der Absorptionsbanden von schon in der Verbindung vorhandenen Gruppen, dürfte ganz allgemein vorhanden sein, sich aber in der Dispersion nur dann stark bemerkbar machen, wenn Absorptionsfrequenzen im Beobachtungsgebiet der Dispersionsmessungen oder in unmittelbarer Nähe davon liegen. Dieser letztere Fall, dass starke Absorptionsbanden in der Nähe des Bereiches der Dispersionsmessungen liegen, dürfte vielleicht bei den aromatischen Kohlenwasserstoffen vorliegen und die Ursache davon sein, dass dort die Refraktionsäquivalente von CH_2 unter sich und auch von den Äquivalenten bei den aliphatischen Kohlenwasserstoffen ziemlich stark abweichen.

3. Fall. Aus den Ausführungen, welche soeben zu dem Fall 2 gemacht worden sind, folgt sofort, dass Lage und Intensität der Absorptionsbanden einer farbigen Gruppe bei Einführung der Gruppe in eine farblose Verbindung im allgemeinen gewisse kleinere Variationen erfahren werden. Dieses muss sich dann darin äussern, dass die Refraktionsäquivalentkurve für die in Frage stehende Atomgruppe an allen den Stellen Anomalien aufweisen muss, wo in den entstandenen farbigen Verbindungen die Absorptionsbanden liegen. Je nachdem die Lage und Intensität dieser Absorptionsbanden bei Einführung der farbigen Gruppe in die verschiedenen farblosen Verbindungen grosse oder kleine Veränderungen erfahren hat, werden dann auch die in verschiedener Weise gebildeten Kurven für das Refraktionsäquivalent der betrachteten Gruppe voneinander abweichen. Beispiele hierfür bilden in unserer Untersuchung die Kurven für CO aus den verschiedenen Ver-

bindungen, dann die Kurven für das Refraktionsäquivalent der Doppelbindung und auch die Kurven für *OH* aus Alkoholen.

4. Fall. Wenn wir eine farbige Gruppe in eine bereits schon farbige Verbindung einführen, so werden wir im allgemeinen zu erwarten haben, dass dabei einerseits die Lage und Intensität der bereits in der Verbindung vorhandenen Absorptionsbanden modifiziert wird, und dass andererseits auch die Absorptions- und Dispersionseigenschaften der eingeführten Gruppe je nach der Natur der Verbindung, in welche sie eingeführt wird, in individueller Weise beeinflusst werden. Wenn wir dann durch Differenzbildung aus den beobachteten Molekularrefraktionen das Refraktionsäquivalent der in Frage stehenden Gruppe bestimmen, so dürfte sich im allgemeinen ein ziemlich kompliziertes Bild ergeben; die Einflüsse, welche wir bei Fall 2 und bei Fall 3 getrennt besprochen haben, werden hier gleichzeitig vorhanden sein und sich in vielleicht ziemlich unübersichtlicher Weise überlagern. In unseren Beispielen dürfte ein solcher Fall bei den Halogenbenzolen verwirklicht sein. Hier wird es in der Tat kaum leicht sein zu entscheiden, wo es sich um eine Beeinflussung des Halogens durch das Benzol und wo um eine Beeinflussung des Benzols durch das Halogen handelt.

Es ist klar, dass die hier durchgeführte Fallunterscheidung bis zu einem gewissen Grade willkürlich ist. Die Einteilung in absorbierende Gruppen wird von der Lage und dem Umfang des untersuchten Spektralbereiches abhängig sein. Sie dürfte aber vielleicht doch für die Diskussion einigen Nutzen bieten, indem sie einen wesentlichen Gesichtspunkt zur Geltung bringt. Dieser besteht darin, dass für die Erklärung der Dispersionsanomalien der Zusammenhang mit der Absorption herbeigezogen wird.

Es ist als wesentliches Resultat der Arbeit zu betrachten, dass eine neue Auffassung über das Gesetz der Additivität der Molekularrefraktion als notwendig erwiesen ist. Das Gesetz wird im allgemeinen nur mit einer gewissen Annäherung erfüllt sein und es werden sich immer Abweichungen darin finden, insbesondere dann, wenn die Dispersion in der Nähe derjenigen Gebiete gemessen wird, wo die Stoffe absorbieren. Die Abweichungen rühren von einer gegenseitigen Beeinflussung der verschiedenen Gruppen her, welche völlig individuell ist und nach unserem gegenwärtigen Wissen nicht, wenigstens nicht quantitativ, voraus gesagt werden kann.

Wir haben uns in dieser Arbeit auf eine Diskussion der mehr qualitativen Gesichtspunkte beschränkt, und es besteht die Absicht, in

einer folgenden Mitteilung auch auf die quantitativen Zusammenhänge näher einzutreten. Insbesondere soll der Zusammenhang zwischen der Stärke der Dispersion und der Stärke der Absorption, für den Fall der Flüssigkeiten, genau betrachtet werden.

Die vorliegende Arbeit wurde im physikalisch-chemischen Institut der Universität Zürich ausgeführt auf gütige Anregung meines hochverehrten Lehrers Herrn Prof. Dr. V. Henri und bildet eine Weiterführung der von ihm im Jahre 1914 begonnenen Untersuchungen über denselben Gegenstand. Für die Überlassung seiner damals zum ersten Male verwendeten Apparatur und für das stets grosse Interesse, das er meinen eigenen Untersuchungen entgegenbrachte, möchte ich ihm an dieser Stelle meinen wärmsten Dank aussprechen. — Auch Herrn Dr. W. Kuhn, der mir in liebenswürdigster Weise, namentlich in bezug auf die theoretische Behandlung Anregung gegeben hat, möchte ich an dieser Stelle meinen ganz besonderen Dank aussprechen.

Zürich, Physik.-Chem. Institut der Universität.

MR-Werte für Verbindungen.

Tabelle 1.

	Methylalkohol		Äthylalkohol		Propylalkohol	
	$n^{18°}$	*MR*	$n^{18°}$	*MR*	$n^{18°}$	*MR*
6560 C, H_α		8·20		12·72		17·30
5890 D		8·24		12·78		17·38
5800	1·3300	8·22				
4860 H_β		8·32		12·91	1·3863	17·56
4340 H_γ				13·04	1·3900	17·70
4200	1·3375	8·39	1·3718	13·10	1·3914	17·76
3900					1·3945	17·90
3800	1·3408	8·49	1·3760	13·26	1·3957	17·95
3500					1·4000	18·12
3400	1·3463	8·61	1·3812	13·48	1·4016	18·22
3000	1·3545	8·77	1·3903	13·76	1·4120	18·57
2800	1·3604	8·88	1·3965	13·93	1·4192	18·83
2700					1·4295	19·00
2600	1·3678	9·03	1·4050	14·19	1·4285	19·20
2500	1·3718	9·16	1·4102	14·33	1·4340	19·44
2400	1·3767	9·23	1·4167	14·56	1·4410	19·73
2350		9·31		14·67	1·4452	19·90
2300	1·3836	9·40	1·4248	14·80	1·4500	20·10
2250	1·3876	9·50	1·4294	14·93	1·4550	20·30
2200	1·3922	9·60	1·4342	15·09	1·4610	20·50
2150	1·3975	9·72	1·4394	15·32	1·4685	20·71

	Butylalkohol		Amylalkohol		Allylalkohol	
	$n^{16·4°}$	*MR*	$n^{15·5°}$	*MR*	$n^{16·5°}$	*MR*
6560 C, H_α	1·39539	22·02		26·52		16·84
5890	1·3974			26·64		16·95
5800		22·12	1·4090			
4860 H_β	1·4022	22·36		26·92		
4340 H_γ	1·4060	22·54		27·16		17·39
4200	1·4079	22·60	1·4184	27·25	1·4309	17·53
3900	1·4112	22·77		27·52		
3800	1·4124	22·81		27·60	1·4362	17·72
3500	1·4170	23·03		27·91		
3400	1·4189	23·13		28·02	1·4463	18·09
3000	1·4290	23·60	1·4415	28·62	1·4630	18·66
2800	1·4364	23·98		29·06	1·4750	19·08
2700	1·4408	24·20		29·32		
2600	1·4463	24·45		29·62	1·4925	19·65
2500	1·4576	24·74	1·4648	29·96	1·5030	20·05
2400	1·4596	25·12		30·40	1·5193	20·57
2350	1·4646	25·32		30·62		
2300	1·4678	25·55		30·89	1·5417	21·30
2250	1·4730	25·77		31·16	1·5540	21·71
2200	1·4786	26·02		31·46		
2150	1·4855	26·26	1·4972	31·75		

Tabelle 2.

	Isopentan		Hexan		Cyclohexan	
	$n^{11\cdot9^\circ}$	MR	$n^{14\cdot7^\circ}$	MR	$n^{15\cdot3^\circ}$	MR
6550 C, H_α		25·12		29·74		27·59
5890		25·23		29·88		27·72
4860 H_β		25·52		30·19		28·02
4340 H_γ		25·74		30·45		28·26
4200		25·81		30·57	1·4388	28·34
3900		25·98		30·78		28·52
3800				30·86		28·60
3500	1·3783	26·31	1·3996	31·16	1·4490	28·87
3400		26·42		31·30		28·98
3200	1·3844	26·69	1·4055	31·60		29·25
3000	1·3895	27·00	1·4110	31·99	1·4619	29·62
2800		27·40		32·49		31·10
2700	1·4002	27·66	1·4225	32·78		30·38
2600		27·96		33·13		30·71
2500	1·4107	28·30	1·4336	33·53	1·4880	31·06
2400		28·70		34·03		31·50
2350	1·4210	28·92	1·4445	34·32	1·5005	31·75
2300		29·16		34·59		31·98
2250	1·4300	29·45	1·4536	34·88	1·5105	32·25
2200		29·73		35·23		32·59
2150	1·4412	30·12	1·4660	35·69	1·5232	32·91

	Methylcyclohexan		Amylen		Cyclohexen		Methylcyclohexen	
	$n^{21\cdot8^\circ}$	MR	$n^{13\cdot2^\circ}$	MR	$n^{16\cdot2^\circ}$	MR	$n^{17\cdot3^\circ}$	MR
6560 C, H_α		32·33		24·68		26·86		31·79
5800			1·3934					
5890		32·48	1·3930	24·83		27·04		31·96
5350								
4860 H_β		32·84	1·3988	25·18		27·39		32·41
4340 H_γ		33·13	1·4045	25·48	1·4630	27·69	1·4588	32·76
4200	1·4335	33·24	1·4064	25·60	1·4650	27·79	1·4606	32·88
3900	1·4378	33·53	1·4112	25·88		28·05		33·19
3800		33·64		25·98	1·4714	28·15	1·4672	33·30
3500	1·4446	34·00	1·4206	26·35		28·48		33·72
3400		34·15		26·50	1·4814	28·62	1·4775	33·91
3200	1·4566	34·48	1·4312	26·92		29·00		34·36
3000	1·4584	34·89	1·4406	27·49	1·4980	29·46	1·4940	34·92
2800		35·43		28·28	1·5103	30·07	1·5064	35·63
2700	1·4720	35·76	1·4650	28·80				36·15
2600	1·4850	36·15	1·4914	29·41	1·5270	30·96	1·5242	36·71
2500		36·62		30·20	1·5388	31·51	1·5350	37·33
2400		37·14			1·5542	32·24	1·5500	28·20
2350	1·4985	37·48			1·5635	32·68	1·5595	28·75
2300		37·80			1·5750	33·21	1·5715	39·43
2250	1·5108	38·26			1·5890	33·79	1·5865	40·28
2200	1·5172	38·65						
2150	1·5250	39·15						

Tabelle 3.

	Diäthyläther		Anisol	
	$n^{16.5°}$	MR	$n^{12.4°}$	MR
6560 C, H_α	1.3523	22.34		32.34
5890	1.3542	22.41		33.00
5350	1.3561	22.54		
4860 H_β	1.3585	22.66	1.5357	33.67
4340 H_γ	1.3619	22.87	1.5430	34.25
4200	1.3648	22.91	1.5505	34.47
3900	1.3683	23.09	1.5649	35.22
3500	1.3736	23.41	1.5890	36.42
3400			1.6090	37.43
3200	1.3793	23.75	1.6368	38.74
3000	1.3846	24.03		
2700	1.3959	24.66		
2500	1.4064	25.26		
2350	1.4170	25.84		
2250	1.4255	26.32		
2200	1.4301	26.56		
2150	1.4355	26.85		

Tabelle 4.

	Propylaldehyd		Isobutylaldehyd		Aceton		Methyläthylketon	
	$n^{16.6°}$	MR	$n^{16.5°}$	MR	$n^{21.6°}$	MR	$n^{15.8}$	MR
6560 C, H_α		15.95		20.58		16.06		20.56
5890		16.02		20.68		16.15		20.67
5800	1.3695		1.3776		1.3594		1.3815	
4860 H_β		16.21		20.91		16.34		20.91
4500					1.3685		1.3900	
4340 H_γ		16.36		21.11		16.50		21.08
4200	1.3800	16.42	1.3876	21.18	1.3724	16.56	1.3928	21.14
3900		16.58		21.35		16.71		21.29
3800	1.3847	16.63	1.3935	21.42	1.3772	16.76	1.2984	21.34
3500		16.82		21.66		16.94		21.55
3400	1.3920	16.90	1.3995	21.77	1.3891	17.02	1.4044	21.64
3200		17.10		21.99		17.17		21.89
3000	1.4036	17.34	1.4115	22.31	1.3937	17.37	1.4155	22.15
2900		17.47		22.52		17.50	1.4199	22.33
2800	1.4105	17.58	1.4184	22.69		17.64		22.54
2700		17.72		22.89		17.80		22.77
2600	1.4196	17.90	1.4185	23.14	1.4107	18.00	1.4332	22.95
2500	1.4262	18.16	1.4355	23.48	1.4174	18.25	1.4400	23.20
2400	1.4348	18.52	1.4451	23.93	1.4255	18.55	1.4479	23.54
2350	1.4398	18.73	1.4490	24.20	1.4301	18.73	1.4530	23.75
2300	1.4459	18.95	1.4576	24.51	1.4357	18.94	1.4586	23.98
2250	1.4525	19.20	1.4645	24.83	1.4420	19.16	1.4650	24.23
2200	1.4600	19.45	1.4720	25.19	1.4483	19.41	1.4720	24.51
2150		19.74		25.58	1.4567	19.68	1.4801	24.83

Tabelle 4 (Fortsetzung).

	Cyclohexanon		*o*-Methylcyclohexanon		*p*-Methylcyclohexanon	
	$n^{22\cdot8^\circ}$	*MR*	$n^{16\cdot9^\circ}$	*MR*	$n^{16\cdot7^\circ}$	*MR*
6560 C, H_α		27·92		32·45		32·42
5890		28·07		32·60		32·57
5800	1·4526	28·10	1·4525	32·63	1·4489	32·60
4860 H_β		28·40		32·97		32·95
4500		28·57	1·4611	33·17	1·4574	33·15
4340 H_γ		28·61		33·27		33·25
4200	1·4637	28·69	1·4644	33·37	1·4606	33·34
3900		28·90		33·61		33·59
3800	1·4692	28·98	1·4702	33·71	1·4663	33·68
3500		29·29		34·07		34·05
3400	1·4776	29·42	1·4785	34·23	1·4746	34·20
3200		29·71		34·62		34·60
3000	1·4905	30·10	1·4920	35·11	1·4885	35·09
2900		30·33		35·38		35·35
2800	1·4998	30·60	1·4990	35·57	1·4960	35·54
2700		30·90		35·90		35·95
2600	1·5125	31·25	1·5134	36·37	1·5100	36·43
2500	1·5212	31·70	1·5220	36·86	1·5190	36·92
2400	1·5323	32·25	1·5322	37·38	1·5295	37·43
2350	1·5390	32·57	1·5382	37·66	1·5356	37·72
2300	1·5466	32·97	1·5452	37·95	1·5425	38·01
2250	1·5559	33·40	1·5535	38·22	1·5500	38·29
2200	1·5655	33·87	1·5630	38·52	1·5591	38·58
2150	1·5775	34·50	1·5728	39·81	1·5697	39·89

Tabelle 5.

	Glykol		Glycerin		Cyclohexanol	
	$n^{21\cdot9^\circ}$	*MR*	$n^{16\cdot5^\circ}$	*MR*	$n^{22\cdot3^\circ}$	*MR*
6560 C, H_α		14·42		20·39		29·10
5890 D		14·47		20·47		29·16
5800	1·4305	14·63	1·4754		1·4643	29·20
4860 H_β	1·4357	14·63	1·4781	20·68		29·56
4340 H_γ	1·4400	14·76	1·4805	20·84		29·82
4200	1·4412	14·80	1·4813	20·90	1·4776	29·90
3900						30·125
3800	1·4440	14·95	1·4846	21·07	1·4829	30·21
3500						30·50
3400	1·4522	15·12	1·4911	21·28	1·4906	30·61
3200						30·89
3000	1·4623	15·41	1·5018	21·65	1·5030	31·27
2900					1·5075	31·23
2800	1·4700	15·65	1·5100	21·93	1·5121	31·71
2600	1·4805	15·94	1·5200	22·30	1·5240	32·36
2500	1·4868	16·11	1·5260	22·52	1·5320	32·76
2400	1·4940	16·31	1·5331	22·80	1·5410	33·25
2350	1·4980	16·42	1·5378	22·95	1·5465	33·51
2300	1·5022	16·55	1·5430	23·13	1·5515	33·80
2250	1·5086	16·70	1·5489	23·33	1·5573	34·15
2200	1·5152	16·90	1·5561	23·60	1·5634	
2150	1·5245	17·11	1·5664	23·95		

Tabelle 6.

	Benzol		Toluol		o-Xylol	
	$n^{12\cdot3^0}$	MR	$n^{16\cdot6^0}$	MR	$n^{15\cdot2^0}$	MR
6560 C, H_α		25·96		30·84		35·53
5890		26·18		31·06		35·79
5800	1·5075		1·4978		1·5081	
4860 H_β	1·5200	26·70	1·5100	31·69	1·5199	36·47
4500	1·5262		1·5160		1·5256	
4340 H_γ		27·15		32·21	1·5291	37·06
4200	1·5333	27·83	1·5231	32·40	1·5350	37·37
3800	1·5462	27·91	1·5358	33·09	1·5455	38·04
3600					1·5541	38·50
3400	1·5672	28·75	1·5560	34·09	1·5657	39·10
3300	1·5795	29·04	1·5625	34·44	1·5727	39·49
3200	1·5830	29·37	1·5700	34·85	1·5807	39·95
3100	1·5930	29·78	1·5790	35·29	1·5903	40·46
3000	1·6042	30·26	1·5902	35·80	1·6013	41·12
2950					1·6075	41·49
2900	1·6182	30·86	1·6040	36·46	1·6195	41·87
2850	1·6265	31·20	1·6120	36·84	1·6223	42·21
2800	1·6355	31·52	1·6206	37·29		
2750	1·6445	32·14	1·6305	37·77		
2700	1·6550	32·31				

	m-Xylol		p-Xylol		Mesitylen	
	$n^{15\cdot4^0}$	MR	$n^{15\cdot4^0}$	MR	$n^{14\cdot6^0}$	MR
6560 C, H_α		35·64		35·69		40·44
5890		35·90		35·95		40·72
5800	1·4990		1·4980			
4860 H_β	1·5110	36·60	1·5108	36·63	1·5116	41·50
4500	1·5174		1·5174		1·5178	
4340 H_γ	1·5205	37·20	1·5205	37·25		42·15
4200	1·5237	37·41	1·5237	37·98	1·5243	42·40
3800	1·5357	38·18	1·5365	38·27	1·5370	
3600	1·5445	38·67	1·5456	38·79	1·5453	43·82
3400	1·5556	39·27	1·5570	39·43	1·5560	
3300	1·5621	39·66	1·5637	39·84	1·5626	
3200	1·5701	40·11	1·5718	40·32	1·5702	45·46
3100	1·5795	40·63	1·5818	40·88	1·5792	
3000	1·5908	41·31	1·5932	41·58		
2950	1·5975	41·69	1·6000	41·96		
2900	1·6045	42·08	1·6070	42·33		
2850	1·6117	42·46	1·6147	42·86		

Tabelle 7.

	Fluorbenzol		Chlorbenzol		Brombenzol		Jodbenzol	
	$n^{17\cdot8^0}$	MR	$n^{15\cdot9^0}$	MR	$n^{15\cdot9^0}$	MR	$n^{17\cdot3^0}$	MR
6560 C, H_α		25·79		30·90		33·75		38·81
5890 D		25·99		31·14		34·02		39·17
5800			1·5267		1·5757			
4860 H_β		26·49	1·5407	31·74		34·71	1·6419	40·08
4500			1·5475		1·5851		1·6511	
4340 H_γ			1·5511	32·26	1·5894	35·30	1·6565	40·86
4200	1·4917	27·14	1·5549	32·46	1·5937	35·50	1·6623	41·11
3800	1·5015	27·71	1·5639	33·15	1·6099	36·26	1·6839	42·27
3600	1·5109	28·05	1·5782	33·59	1·6196	36·76	1·6986	
3500		28·25	1·5839	33·85	1·6260	37·03	1·7080	43·50
3400	1·5206	28·50	1·5904	34·18	1·6331	37·37		
3300	1·5270	28·80	1·5982	34·51	1·6419	37·79		
3200	1·5344	29·12	1·6065	34·91	1·6517	38·26		
3100	1·5426	29·49	1·6166	35·39	1·6632	38·83		
3000	1·5517	29·96	1·6291	35·91	1·6775	39·50		
2950	1·5571	30·22	1·6360	36·25	1·6858	39·85		
2900	1·5636	30·50	1·6442	36·60	1·6947	40·22		
2850	1·5710	30·82	1·6524	37·00	1·7042	40·61		
2800	1·5807	31·19	1·6610	37·44	1·8040	41·10		
2750	1·5955	31·87						
2700								

MR-Werte für Atome, Atomgruppen und Bindungsarten.

Tabelle 8.

	CH_2 C_2H_5OH $-CH_3OH$	CH_2 C_3H_7OH $-C_2H_5OH$	CH_2 C_4H_9OH $-C_3H_7OH$	CH_2 $C_5H_{11}OH$ $-C_4H_9OH$
6560 H_α	4·52	4·58	4·72	4·50
5890 D	4·54	4·60		
4860 H_β	4·59	4·65	4·80	4·56
4340 H_γ		4·66	4·84	4·62
4200	4·71	4·66	4·84	4·65
3900			4·87	4·75
3800	4·77	4·69	4·86	4·79
3500			4·91	4·88
3400	4·87	4·74	4·91	4·89
3000	4·99	4·81	5·03	5·02
2800	5·05	4·90	5·15	5·08
2700			5·20	5·12
2600	5·16	5·01	5·25	5·17
2500	5·17	5·11	5·30	5·22
2400	5·33	5·17	5·39	5·28
2350	5·36	5·23	5·42	5·30
2300	5·40	5·29	5·46	5·34
2250	5·43	5·37	5·47	5·39
2200	5·49	5·41	5·52	5·44
2150	5·60	5·49	5·55	5·49

Tabelle 8 (Fortsetzung).

	CH_2 Mittel aus den 5 Alkoholen	CH_2 Mittel a. d. 5 Alkoholen graph. korr.	CH_2 Hexan-Pentan	CH_2 Hexan-Pentan graphisch korr.
6560 H_α	18·32 : 4 = 4·58	4·58	4·62	4·63
5890 D		4·60	4·65	4·65
4860 H_β	18·55 : 4 = 4·64	4·64	4·67	4·67
4340 H_γ	14·12 : 3 = 4·70	4·70	4·71	4·71
4200	18·86 : 4 = 4·71	4·72	4·76	4·74
3900		4·76	4·80	4·78
3800	19·11 : 4 = 4·78	4·78	4·85	4·85
3500		4·83	4·88	4·86
3400	19·41 : 4 = 4·85	4·85	4·91	4·91
3200		4·90		
3000	19·85 : 4 = 4·94	4·94	4·99	4·98
2800	20·18 : 4 = 5·04	5·04	5·09	5·07
2700			5·12	5·12
2600	20·60 : 4 = 5·15	5·13	5·17	5·17
2500	20·80 : 4 = 5·20	5·19	5·23	5·23
2400	21·17 : 4 = 5·27	5·27	5·33	5·32
2350	21·31 : 4 = 5·32	5·32	5·40	5·36
2300	21·49 : 4 = 5·37	5·36	5·43	5·41
2250	21·66 : 4 = 5·41	5·41	5·43	5·44
2200	21·86 : 4 = 5·46	5·46	5·50	5·52
2150	22·03 : 4 = 5·50	5·52	5·57	5·58

Tabelle 9.

	CH_2 Butylaldehyd-Propylaldehyd	CH_2 Methyläthylketon-Aceton	CH_2 *o*-Methylcyclohexanon-Cyclohexanon	CH_2 *p*-Methylcyclohexanon-Cyclohexanon
6560 H_α	4·63	4·50	4·53	4·50
5890 D	4·66	4·52	4·53	4·50
5800			4·53	4·50
4860 H_β	4·70	4·57	4·57	4·55
4500			4·64	4·62
4340 H_γ	4·75	4·58	4·66	4·64
4200	4·76	4·58	4·68	4·65
3900	4·77	4·58	4·71	4·69
3800	4·79	4·58	4·73	4·70
3500	4·84	4·61	4·78	4·76
3400	4·87	4·62	4·81	4·78
3200	4·89	4·72	4·91	4·89
3000	4·97	4·78	5·01	4·99
2900	5·05	4·83	5·05	5·02
2800	5·11	4·90	4·91	4·94
2700	5·17	4·97	5·00	5·05
2600	5·24	4·95	5·12	5·18
2500	5·32	4·95	5·16	5·22
2400	5·41	4·99	5·13	5·18
2350	5·47	5·02	5·09	5·15
2300	5·56	5·04	4·985	5·04
2250	5·63	5·07	4·82	4·89
2200	5·74	5·10	4·65	4·71
2150	5·84	5·15	5·31	5·39

Tabelle 10.

	$\boxed{H_2}$ Hexan — $(CH_2)_6$	$\boxed{H_2}$ graphisch korrigiert	$\boxed{H}$	$\boxed{C_5H_{11}}$ $C_4H_9 + CH_2$
6560 H_α	2·03	2·18	1·09	23·99
5890	2·02	2·20	1·10	24·10
4860 H_β	2·02	2·22	1·11	
		2·23	1·11	24·31
		2·23	1·11	
4340 H_γ	2·03	2·24	1·12	24·62
4200	2·02	2·24	1·12	24·72
3900	2·03	2·26	1·13	24·93
3800	2·02	2·26	1·13	25·03
3500	2·03	2·27	1·13	25·28
3400	2·05	2·27	1·135	25·38
3200	2·06	2·28	1·14	25·64
3000	2·07	2·29	1·145	25·84
2800	2·08	2·30	1·15	26·30
2700	2·09	2·31	1·155	
2600	2·11	2·32	1·16	26·81
2500	2·20	2·33	1·165	27·11
2400	2·15	2·37	1·18	27·53
2350	2·16	2·39	1·19	27·79
2300	2·28	2·41	1·20	28·00
2250	2·11	2·44	1·22	28·27
2200	2·10	2·47	1·24	28·57
2150	2·13	2·51	1·255	28·85

Tabelle 11.

	$\boxed{CH_3}$ $H + CH_2$ (aus Alkohol)	$\boxed{OH}$ $CH_3OH - CH_3$	$\boxed{C_2H_5}$ $CH_3 + CH_2$	$\boxed{OH}$ $C_2H_5OH - C_2H_5$
6560 H_α	5·67	2·53	10·25	2·47
5890	5·70	2·54	10·30	2·48
4860 H_β	5·75	2·57	10·39	2·52
4340 H_γ	5·82		10·52	2·52
4200	5·84	2·55	10·56	2·54
3900	5·89		10·65	
3800	5·91	2·68	10·69	2·57
3500	5·96		10·79	
3400	5·985	2·62	10·83	2·65
3200	6·04		10·94	
3000	6·085	2·68	11·025	2·73
2800	6·18	2·70	11·21	2·72
2600	6·29	2·74	11·42	2·77
2500	6·355	2·80	11·545	2·78
2400	6·45	2·78	11·72	2·84
2350	6·51	2·80	11·83	2·84
2300	6·56	2·84	11·92	2·88
2250	6·63	2·87	12·04	2·89
2200	6·73	2·87	12·19	2·90
2150	6·775	2·94	12·29	3·02

Tabelle 11 (Fortsetzung).

	$\boxed{C_3H_7}$ $C_2H_5+CH_2$	$\boxed{OH}$ $C_3H_7OH-C_3H_7$	$\boxed{C_4H_9}$ $C_3H_7+CH_2$	$\boxed{OH}$ $C_4H_9OH-C_4H_9$	$\boxed{OH}$ $C_5H_{11}OH-C_5H_{11}$
6560 H_α	14·83	2·47	19·43	2·59	2·53
5890	14·90	2·48	19·50	2·60	2·54
4860 H_β	15·03	2·53	19·67	2·69	2·61
4340 H_γ	15·22	2·48	19·92	2·62	2·54
4200	15·28	2·48	20·00	2·60	2·53
3900	15·41	2·49	20·18	2·59	2·59
3800	15·47	2·48	20·24	2·57	2·57
3500	15·62	2·50	20·45	2·58	2·63
3400	15·685	2·53	20·53	2·60	2·64
3200	15·84		20·71	2·62	
3000	15·965	2·60	20·91	2·65	2·78
2800	16·24	2·59	21·25	2·73	2·76
2700			21·46	2·74	
2600	16·55	2·65	21·68	2·77	2·81
2500	16·735	2·70	21·95	2·79	2·85
2400	16·99	2·74	22·27	2·85	2·87
2350	17·15	2·75	22·46	2·86	2·83
2300	17·28	2·81	22·64	2·91	2·89
2250	17·45	2·85	23·86	2·91	2·89
2200	17·65	2·85	23·10	2·92	2·89
2150	17·815	2·89	23·34	2·92	2·90

Tabelle 12.

	$\boxed{(OH)_3}$ Glycerin ausgeglichen	$\boxed{(OH)_2}$ Glycol ausgeglichen	$\boxed{OH}$ $(OH)_3:3$	$\boxed{OH}$ $(OH)_2:2$
6560 H_α	7·74	5·26	2·58	2·63
5890	7·77	5·275	2·59	2·637
4860 H_β	7·85	5·35	2·62	2·67
4700	7·87	5·36	2·623	2·68
4340 H_γ	7·87	5·36	2·623	2·68
4200	7·86	5·37	2·62	2·683
3900	7·87	5·38	2·623	2·69
3700	7·89	5·42	2·63	2·71
3500	7·87	5·40	2·623	2·70
3300	7·875	5·42	2·625	2·71
3100	7·90	5·475	2·633	2·737
2900	7·94	5·55	2·65	2·775
2700	8·00	5·63	2·70	2·815
2500	8·10	5·72	2·70	2·86
2400	8·19	5·75	2·73	2·875
2300	8·24	5·83	2·75	2·915
2200	8·45	5·975	2·817	2·987
2150	8·65	6·07	2·88	3·035

Tabelle 13.

	$C_3H_7OH-H_2$	**Doppelbindung aus Allylalkohol** $C_3H_5OH-(C_3H_7OH-H_2)$	$C_5H_{12}-H_2$ Pentan	**Doppelbindung aus Amylen** $C_5H_{10}-(C_5H_{12}-H_2)$
6560 H_α	15·12	1·72	22·94	1·74
5890	15·18	1·77	23·03	1·80
4860 H_β	15·33		23·29	1·89
4340 H_γ	15·46	1·94	23·50	1·98
4200	15·52	1·84	23·57	2·03
3900	15·64		23·72	2·16
3800	15·69	2·03		
3500	15·85	2·15	24·04	2·31
3400	15·95	2·14	24·15	2·35
3200	16·08	2·27	24·41	2·51
3100	16·17	2·33		
3000	16·28	2·36	24·71	2·78
2800	16·53	2·55	25·10	3·18
2700	16·69		25·35	3·45
2600	16·88	2·77	25·64	3·77
2500	17·11	2·94	25·97	4·23
2400	17·36	3·21	26·33	
2350	17·51		26·53	
2300	17·69	3·61	26·75	
2250	17·86	3·85	27·01	
2200	18·03		27·26	
2150	18·20		27·61	

	C_6H_{12} Cyclohexan — H_2	**Doppelbindung in Cyclohexen** C_6H_{10} Cyclohexen $-(C_6H_{12}-H_2)$	C_7H_{14} Methylcyclohexan—H_2	**Doppelbindung in Methylcyclohexen** C_7H_{12} Methylcyclohexen $-(C_7H_{14}-H_2)$
6560 H_α	25·41	1·45	30·15	1·64
5890	25·52	1·52	30·28	1·68
4860 H_β	25·79	1·60	30·61	1·80
4340 H_γ	26·02	1·67	30·89	1·87
4200	26·10	1·69	31·00	1·88
3900	26·26	1·79	31·27	1·92
3800	26·34		31·38	1·92
3500	26·60	1·88	31·73	1·99
3400	26·71		31·88	2·03
3200	26·97	2·03	32·20	2·16
3000	27·33	2·13	32·60	2·32
2800	27·80	2·27	33·13	2·50
2700	28·07		33·45	2·70
2600	28·39	2·57	34·83	2·88
2500	28·73	2·78	34·29	3·04
2400	29·13	3·11	34·77	3·43
2350	29·34	3·34	35·09	3·66
2300	29·57	3·64	35·49	3·94
2250	29·81	3·98	35·82	4·46
2200	30·12		36·18	
2150	30·40		36·64	

Tabelle 14.

	Benzol	$3\,H_2$	$3\,H_2$ ausgeglichen	Cyclohexan $-3\,H_2$	$3\,(C=C)$ Benzol Benzol — (Cyclohexan — $3\,H_2$) ausgeglichen	$(C=C)$ Benzol $3\,(C=C):3$
6560 H_α	25·96	6·54	6·55	21·04	4·92	1·64
5890	26·18	6·60	6·60	21·12	5·06	1·69
4860 H_β	26·70	6·69	6·69	21·33	5·37	1·79
4500	27·00	6·72	6·71	21·47	5·53	1·84
4340 H_γ	27·17	6·72	6·72	21·54	5·63	1·88
4200	27·83	6·72	6·74	21·60		
3800	27·91	6·78	6·78	21·82	6·09	2·03
3600	28·27					
3500	28·49	6·81	3·81	22·06	6·43	2·14
3400	28·75	6·82	6·82	22·16	6·59	2·19
3300	29·04	6·825	6·83	22·28	6·76	2·25
3200	29·37	6·84	6·845	22·405	5·965	2·321
3100	29·78	6·87	6·86	22·57	7·21	2·40
3000	30·26	6·87	6·87	22·75	7·51	2·50
2950	30·55	6·885	6·875	22·855	7·695	2·565
2900	30·86	6·885	6·88	22·98	7·88	2·62
2850	31·20	6·90	6·89	23·07	8·13	2·71
2800	31·52	6·90	6·905	23·195	8·325	2·775
2750	31·90	6·915	6·92	23·31	8·59	2·86
2700	32·30	6·93	6·93	23·45	8·85	2·93

	Toluol	Methylcyclohexan — ($3\,H_2$)	$3\,(C=C)$ Toluol Toluol — (Methylcyclohexan—$3\,H_2$)	$(C=C)$ Toluol $3\,(C=C):3$
6560 H_α	30·84	25·78	5·06	1·69
5890	31·06	25·88	5·18	1·73
4860 H_β	31·69	26·15	5·54	1·85
4500				
4340 H_γ	32·21	26·41	5·80	1·93
4200	32·40	26·50	5·90	1·97
3800	33·09	26·86	6·23	2·08
3600	33·79	27·19	6·60	2·20
3400	34·09	27·33	6·76	2·25
3300	34·44	27·48	6·96	2·32
3200	34·85	27·635	7·215	2·405
3100	35·29	27·81	7·48	2·39
3000	35·80	28·02	7·78	2·59
2950	36·11	28·135	7·975	2·658
2900	36·46	28·26	8·20	2·73
2850	36·84	28·39	8·45	2·82
2800	37·29	28·525	8·765	2·92
2750	37·77	28·67	9·10	3·03
2700		38·83		

Tabelle 14a.

	o-Xylol	Methylcyclohexan $-3H_2+$ (CH_2 aus K.W.)	ausgeglichen	$3(C=C)$ des o-Xylols	$3(C=C)$ des o-Xylols ausgeglichen	$(C=C)$
6560 H_α	35·53	30·41	30·41	5·12	5·12	1·70
5890	35·79	30·53	30·53	5·26	5·26	1·75
4860 H_β	36·47	30·92	30·87	5·60	5·60	1·87
4500						
4340 H_γ	37·06	31·12	31·17	5·89	5·89	1·96
4200	37·37	31·24	31·24		6·00	2·00
3800	38·04	31·66	31·64	6·40	6·39	2·13
3600	38·50		31·89	6·61	6·61	2·20
3500		32·04	32·04			
3400	39·10	32·19	32·19	6·91	6·91	2·30
3300	39·49	32·38	32·36	7·13	7·13	2·38
3200	39·95	32·545	32·54	7·41	7·41	2·47
3100	40·46	32·75	32·76	7·70	7·70	2·57
3000	41·12	33·00	33·00	8·12	8·12	2·70
2950	41·49	33·135	33·135	8·355	8·355	2·78
2900	41·87	33·28	33·28	8·59	8·59	2·86
2850	42·21	33·43	33·43	8·7[illegible]	8·86	2·95

	$3(C=C)$ des m-Xylols	$3(C=C)$ des m-Xylols ausgeglichen	$(C=C)$	$3(C=C)$ des p-Xylols	$3(C=C)$ des p-Xylols ausgeglichen	$(C=C)$
6560 H_α	5·23	5·23	1·74	5·27	5·27	1·76
5890	5·37	5·37	1·79	5·42	5·42	1·81
4860 H_β	5·73	5·73	1·90	5·76	5·76	1·92
4500						
4340 H_γ	6·03	6·03	2·01	6·08	6·08	2·03
4200	6·17	6·17	2·06	6·74	6·74	2·35
3800	6·54	6·54	2·15	6·63	6·63	2·21
3600	6·78	6·78	2·26	6·90	6·90	2·30
3400	7·08	7·08	2·36	7·24	7·24	2·43
3300	7·30	7·30	2·43	7·48	7·48	2·49
3200	7·57	7·57	2·53	7·78	7·77	2·59
3100	7·87	7·88	2·63	8·12	8·13	2·71
3000	8·31	8·31	2·77	8·58	8·58	2·89
2950	8·555	8·555	2·52	8·825	8·825	2·94
2900	8·80	8·80	2·93	9·05	9·07	3·02
2850	9·03	9·03	3·01	9·43	9·42	3·14

	Mesitylen	Methylcyclohexan $-3H_2+(2\,CH_2)$ aus K.W.	$3(C=C)$ des Mesitylens ausgeglichen	$(C=C)$
6560 H_α	40·41	35·04	5·37	1·79
5890	40·72	35·18	5·54	1·85
4860 H_β	41·50	35·54	5·96	1·99
4500				
4340 H_γ	42·15	35·88	6·27	2·06
4200	42·40	35·98	6·42	2·14
3800		36·44		
3600	43·82	36·73	7·09	2·36
3500		36·89		
3400		37·05		
3300		37·26		
3200	45·46	37·45	8·01	2·67

Tabelle 15.

	$\boxed{C_2H_5}$ CH_2 aus Alk. $+ CH_3$ aus Alk.	$\boxed{C_3H_7}$ C_2H_5 Alk. $+ CH_2$ Alk.	$\boxed{C\langle^{O}_{H}}$ $C_2H_5-C\langle^{O}_{H}$ $-C_2H_5$	$\boxed{C\langle^{O}_{H}}$ $C_3H_7-C\langle^{O}_{H}$ $-C_3H_7$
6560 H_α	10·25	14·83	5·70	5·75
5890	10·30	14·90	5·72	5·78
5000				
4860 H_β	10·39	15·03	5·82	5·84
4600				
4340 H_γ	10·52	15·22	5·84	5·89
4200	10·56	15·28	5·86	5·90
3900	10·65	15·41	5·93	5·94
3800	10·69	15·47	5·94	5·95
3500	10·79	15·62	6·03	6·04
3400	10·835	15·685	6·085	6·085
3200	10·94	15·84	6·16	6·15
3000	11·025	15·965	6·315	6·345
2800	11·21	16·24	6·37	6·45
2700				
2600	11·42	16·55	6·48	6·59
2500	11·545	16·735	6·615	6·745
2400	11·72	16·99	6·80	6·94
2350	11·83	17·15	6·90	7·05
2300	11·92	17·28	7·03	7·23
2250	12·04	17·45	7·16	7·38
2200	12·19	17·65	7·26	7·54
2150	12·295	17·815	7·445	7·765

Tabelle 16.

	$\boxed{CH_3-CH_3}$ CH_2 aus Alk.	$\boxed{{CH_3 \atop CH_3}\rangle CH_2}$ CH_2 aus Alk.	$\boxed{C=O}$ $\left({CH_3 \atop CH_3}\rangle C=O\right)-(CH_3)_2$	$\boxed{C=O}$ $\left({CH_3 \atop CH_3-CH_2}\rangle C=O\right)$ $-(C_3H_8)$
6560 H_α	11·34	15·92	4·72	4·64
5890	11·40	16·00	4·75	4·67
5000		16·13		4·74
4860 H_β	11·50	16·14	4·84	4·77
4600		16·22		4·80
4340 H_γ	11·64	16·34	4·86	4·74
4200	11·68	16·40	4·88	4·74
3900	11·78	16·54	4·93	4·75
3800	11·82	16·60	4·94	4·74
3500	11·92	16·75	5·02	4·80
3400	11·97	16·820	5·05	4·82
3200	12·08	16·98	5·09	4·91
3000	12·17	17·110	5·20	5·04
2800	12·36	17·39	5·28	5·15
2600	12·58	17·71	5·42	5·24
2500	12·71	17·900	5·54	5·30
2400	12·90	18·17	5·65	5·37
2350	13·02	18·34	5·71	5·41
2300	13·12	18·48	5·82	5·50
2250	13·26	18·67	5·90	5·56
2200	13·46	18·92	5·95	5·59
2150	13·55	19·07	6·13	5·76

Tabelle 17.

	$\boxed{C=O}$ Cyclohexanon $-(C_6H_{12}-H_2)$	$\boxed{C=O}$ *o*-Methylcyclohexanon $-(C_7H_{14}-H_2)$	$\boxed{C=O}$ *p*-Methylcyclohexanon $-(C_7H_{14}-H_2)$
6560 H_α	4·96	4·75	4·72
5890	5·00	4·77	4·74
4860 H_β	5·05	4·80	4·78
4340 H_γ	5·06	4·85	4·83
4200	5·09	4·87	4·84
3900	5·16	4·86	4·84
3800	5·18	4·87	4·84
3500	5·27	4·92	4·90
3400	5·30	4·94	4·91
3200	5·37	5·05	5·03
3000	5·46	5·20	5·18
2800	5·57	5·15	5·18
2700	5·64	5·26	5·31
2600	5·71	5·39	5·45
2500	5·87	5·47	5·53
2400	6·07	5·56	5·61
2350	6·20	5·54	5·60
2300	6·40	5·56	5·62
2250	6·59	5·40	5·47
2200	6·80	3·39	5·45
2150	7·17	5·24	5·32

Tabelle 18.

	$\boxed{OC_2H_5}$ $2(CH_2)+H$ aus Alk. ausgeglichen	Diäthyläther	$\boxed{OC_2H_5}$ $\left(\begin{smallmatrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{smallmatrix}>O\right)-C_2H_5$	Anisol	$\boxed{OCH_3}$ Anisol $-C_6H_5$
6560 H_α	10·25	22·34	12·09	32·74	7·87
5890	10·30	22·41	12·11	33·00	7·92
4860 H_β	10·39	22·67	12·28	33·67	8·08
4340 H_γ	10·51	22·87	12·36		
4200	10·55	22·91	12·36	34·25	8·20
3900	10·65	23·09	12·44	34·47	8·26
3800	10·68			35·22	8·44
3500	10·79	23·41	12·62		
3400	10·835			36·04	8·68
3200	10·92	23·75	12·83	36·42	8·80
3000	11·045	24·03	12·985	36·86	8·96
2800	11·21			37·43	
2700	11·30	24·66	13·36	38·01	9·37
2600	11·42			38·74	9·625
2500	11·555	25·26	13·705		
2400	11·72				
2350	11·83	25·84	14·01		
2300	12·04	26·32	14·28		
2200	12·16	25·56	14·40		
2150	12·295	26·86	14·565		

Tabelle 19.

	C_6H_5 Benzol — H	Fluorbenzol C_6H_5Fl	Fluor	Chlor	Brom	Jod
6560 H_α	24·87	25·79	0·92	6·03	8·88	13·94
5890	25·08	25·99	0·91	6·16	8·94	14·09
4860 H_β	25·59	26·49	0·90	6·15	9·12	14·49
4500	25·89					
4340 H_γ	26·05	26·98	0·93	6·21	9·25	14·81
4200	26·71	27·64	0·93	6·25	9·29	14·90
3800	26·78	27·71	0·93	6·37	9·48	15·49
3600	27·14	28·05	0·91	6·45	9·62	16·36
3500	27·36	28·25	0·89	6·49	9·67	
3400	27·62	28·50	0·88	6·56	9·75	
3300	27·90	28·80	0·90	6·61	9·89	
3200	28·23	29·12	0·99	6·68	10·03	
3100	28·64	29·49	0·85	6·75	10·19	
3000	29·115	29·96	0·845	6·795	10·35	
2950	29·405	30·22	0·815	6·845	10·445	
2900	29·71	30·50	0·79	6·89	10·51	
2850	30·15	30·82	0·67	6·85	10·46	
2800	30·37	31·19	0·82	6·695	10·355	
2750	30·745	31·87	1·125			
2700	31·145					

Studien über Ionenverteilungskoeffizienten. I.

Von

Niels Bjerrum und **Erik Larsson.**

(Aus dem chem. Labor. d. Kgl. Tierärztl. u. Landwirtschaftl. Hochschule in Kopenhagen[1].)

(Eingegangen am 19. 4. 27.)

I. Einleitung.

1. In den neunziger Jahren veröffentlichte Nernst eine Reihe bahnbrechender Arbeiten über die Verteilung eines Stoffes zwischen zwei Phasen. Im Verlaufe dieser Arbeiten führte er unter anderem den Gebrauch spezifischer Verteilungskoeffizienten für einfache Ionen ein[2]. Seitdem wurden viele Arbeiten veröffentlicht, in welchen man solche spezifische Ionenverteilungskoeffizienten angewandt hat. Man benutzte diese namentlich bei der Aufstellung von Theorien über Phasengrenzpotentiale.

Nichtsdestoweniger ist unsere Kenntnis von der zahlenmässigen Grösse dieser spezifischen Ionenverteilungskoeffizienten noch äusserst lückenhaft. Das rührt daher, dass man sich hauptsächlich mit Phasengrenzpotentialen zwischen Lösungsmitteln beschäftigt hat, zwischen welchen die Verteilung der Elektrolyte so unsymmetrisch ist, dass es schwierig war, zahlenmässige Bestimmungen der Verteilung auf experimentellem Wege auszuführen, weil die Konzentration des Elektrolyten in der einen Phase sehr gering war.

Wir glauben, dass es wertvoll ist, den Versuch zu machen, für ein ausgewähltes Lösungsmittelpaar, für welches die Verteilung der Elektrolyte nicht allzu unsymmetrisch ist, eine Übersicht über die Werte der Verteilungskoeffizienten für eine Reihe verschiedener Ionen zu geben. Wir haben deshalb die Verteilung der Ionen zwischen Wasser und Äthylalkohol untersucht.

Nachdem wir angenäherte Zahlenwerte für die Verteilungskoeffizienten von 23 Ionen berechnet haben, versuchen wir in grossen Zügen

---

[1]) Auszugsweise vorgetragen auf der 3. nordischen Chemikerversammlung in Helsingfors, Juli 1926.

[2]) W. Nernst, Zeitschr. f. physik. Chemie **9**, 137 (1892); **13**, 531 (1894); Ann. d. Physik [4] **8**, 600 (1902).

eine Theorie für die Grösse dieser Koeffizienten zu entwickeln und geben zum Schluss eine kurzgefasste Übersicht über die Bedeutung dieser Koeffizienten.

2. Unter dem Verteilungskoeffizienten eines Stoffes versteht man gewöhnlich das Verhältnis der Konzentrationen dieses Stoffes in zwei nicht miteinander mischbaren Phasen, die durch Schütteln miteinander in Gleichgewicht gebracht sind. Wenn man die Definition auch auf Phasen, die miteinander mischbar sind, ausdehnen will, z. B. Alkohol und Wasser, kann man den Verteilungskoeffizienten als Verhältnis der Konzentrationen des Stoffes in zwei Phasen, worin er dieselbe Aktivität hat, definieren. Dass der Stoff dieselbe Aktivität in beiden Phasen hat, bedeutet, dass man keine Arbeit aufwenden muss, um den Stoff reversibel von der einen Phase zur anderen zu bringen (isotherm und bei konstantem Volumen).

Bei teilweise mischbaren Lösungsmitteln muss man zwischen dem Verteilungskoeffizienten zwischen den reinen Lösungsmitteln (wie oben definiert) und dem Verteilungskoeffizienten zwischen den beiden miteinander gesättigten Lösungsmitteln unterscheiden (Sättigung durch Schütteln der beiden Phasen miteinander erreicht). Je unlöslicher die Lösungsmittel ineinander sind, desto mehr nähern sich die beiden Verteilungskoeffizienten einander; in vielen Fällen braucht man nicht zwischen ihnen zu unterscheiden.

Die Bestimmung der Verteilungskoeffizienten eines Stoffes zwischen zwei Lösungsmitteln, die miteinander mischbar sind, kann z. B. mit Hilfe von Löslichkeitsbestimmungen oder Dampfdruckmessungen ausgeführt werden. Man geht dabei davon aus, dass die Aktivität eines Stoffes in allen Phasen, die mit ihm gesättigt sind oder über welchen er denselben Partialdruck besitzt, dieselbe ist.

Da die Verteilungskoeffizienten bedeutende Grösse haben können, ist es oft angebracht, mit ihren dekadischen Logarithmen zu rechnen, die man zweckmässig Verteilungsexponenten nennt. Mit $V(C)$ bzw. $P(C)$ oder, wenn notwendig, $V_B^A(C)$ bzw. $P_B^A(C)$, bezeichnen wir die Verteilungskoeffizienten bzw. Verteilungsexponenten eines Stoffes C zwischen den Phasen A und B (die Konzentration der Phase A steht im Zähler):

$$P_B^A(C) = \log_{10} V_B^A(C) = \log \frac{[C]_A}{[C]_B}. \qquad (1)$$

Bei der Berechnung der Verteilungskoeffizienten und Verteilungsexponenten haben wir im folgenden mit den Konzentrationen, ausgedrückt in Mol pro Liter, gerechnet.

3. Für Nichtelektrolyte variieren die Verteilungskoeffizienten gewöhnlich recht wenig mit der Konzentration, sofern der untersuchte Stoff nicht assoziiert oder dissoziiert ist. Und selbst wenn das letztere der Fall ist, wird die Variation, wie Nernst gezeigt hat, klein, wenn man die Konzentration einer und derselben Molekülart in beiden Phasen betrachtet. Anders wird der Sachverhalt, wenn man dazu übergeht, die Verteilungskoeffizienten der Ionen zu studieren.

Während man nämlich bei unelektrischen Molekülen mit guter Annäherung damit rechnen kann, dass für eine bestimmte Molekülart die Konzentration und Aktivität in einem und demselben Lösungsmittel einander proportional sind, ist dieses bei Ionen nicht der Fall. Nach neueren Anschauungen über das Verhalten der Elektrolyte führt man dieses auf die zwischen den Ladungen der Ionen anwesenden elektrischen Kräfte zurück. Mit abnehmender Totalionenkonzentration werden Aktivität und Konzentration jedoch immer mehr proportional.

Dieses Fehlen der Proportionalität zwischen Konzentration und Aktivität bewirkt, dass die Verteilungskoeffizienten der Ionen in hohem Grade von den Ionenkonzentrationen, bei denen sie bestimmt werden, abhängig sind. Im folgenden wollen wir unter Ionenverteilungskoeffizient den Verteilungskoeffizienten bei unendlich kleiner Ionenkonzentration verstehen (falls keine bestimmte Ionenkonzentration angegeben ist), also den Grenzwert, dem sich der Verteilungskoeffizient mit abnehmender Ionenkonzentration nähert. Im allgemeinen gilt

$$V_{c_1c_2} \cdot \frac{f_1}{f_2} = V_0. \tag{2}$$

$V_{c_1c_2}$ ist der Verteilungskoeffizient zwischen den Phasen 1 und 2 bei den Ionenkonzentrationen c_1 und c_2 in den beiden Phasen, V_0 ist dieselbe Grösse bei der Ionenkonzentration Null, f_1 und f_2 sind die Aktivitätskoeffizienten der Ionen in den beiden Phasen bei den Ionenkonzentrationen c_1 und c_2. Wendet man die obige Formel (2) und unsere vorhandenen Kenntnisse der Aktivitätskoeffizienten f_1 und f_2 an, so hat es somit keine prinzipiellen Schwierigkeiten, die Verteilungskoeffizienten bei der Ionenkonzentration Null zu berechnen.

4. Eine andere Schwierigkeit, die sich bei der Bestimmung von Ionenverteilungskoeffizienten geltend macht, besteht darin, dass die meisten Methoden nur das Produkt der Verteilungskoeffizienten von zwei Ionen geben. Dies ist der Fall, wenn man sich der Verteilung der zwei Ionen eines Elektrolyten zwischen zwei nicht miteinander mischbare Phasen bedient; die Schwierigkeit bleibt bestehen, wenn man sich des Verhältnisses der Löslichkeiten eines starken Elektro-

lyten in den beiden Phasen bedient, oder wenn man mit Hilfe von Elektroden, die in bezug auf Anion und Kation reversibel sind, die Aktivität des Elektrolyts in zwei ungleichen Lösungsmitteln bestimmt und daraus die Verteilungskoeffizienten berechnet.

Wenn man jedoch eine Bezugselektrode hat, deren Elektrolyt das Phasengrenzpotential Null hat (oder dessen Phasengrenzpotential man berechnen kann), ist es möglich, den spezifischen Verteilungskoeffizienten eines einzelnen Ions zu bestimmen. Man braucht nur gegen diese Bezugselektrode eine für das fragliche Ion reversible Elektrode in den zwei Lösungsmitteln zu messen.

II. Die Zahlenwerte.

5. Mittels einer 3·5 norm. wässerigen Kalomelelektrode als Bezugselektrode hat der eine von uns[1]) spezifische Verteilungskoeffizienten von drei einzelnen Ionen gemessen. Dabei wurde angenommen, dass eine 3·5 norm. wässerige Kaliumchloridlösung kein Phasengrenzpotential gegen wässerige oder alkoholische verdünnte Elektrolytlösungen zeigt. Wir werden später noch auf die Begründung dieser Annahme zurückkommen.

Ist E der Potentialunterschied zwischen einer Elektrode in wässeriger Lösung und derselben Elektrode in alkoholischer Lösung, beide gemessen gegen eine 3·5 norm. wässerige Kaliumchlorid—Kalomelelektrode, so gilt bei 25° unter der Annahme, dass das Phasengrenzpotential null ist:

$$P = \frac{E}{0{\cdot}0591}. \qquad (3)$$

Dabei ist vorausgesetzt, dass sich das potentialbestimmende Ion in beiden Lösungen in derselben (kleinen) Konzentration vorfindet. Im entgegengesetzten Falle muss E zuerst für die Abweichung von dieser Bedingung korrigiert werden.

Durch Messung von Wasserstoffelektroden in Lösungen von Chlorwasserstoff in Wasser und in Äthylalkohol, von Silberelektroden in Lösungen von Silbernitrat in Wasser und in Äthylalkohol, endlich von Silberbenzoatelektroden in Lösungen von Natrium- und Guanidinbenzoat in den genannten Lösungsmitteln wurden auf diese Weise die Verteilungskoeffizienten für das Wasserstoffion, Silberion und Benzoation zwischen Wasser und Äthylalkohol, in zwei Fällen auch zwischen Wasser und Mischungen von Wasser und Äthylalkohol bestimmt. Die

[1]) **E. Larsson, Untersuchungen über die elektrolytische Dissoziation einiger Elektrolyte in äthylalkoholischer Lösung. Diss. Lund, 1924.**

erhaltenen Werte sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengestellt und gelten für 25°.

Tabelle 1. Verteilungsexponente für das Wasserstoff-, Silber- und Benzoat-Ion zwischen Wasser und Äthylalkohol 25°.

Ion	P_A^W
H^+	2·52
Ag^+	2·06
$C_6H_5COO^-$	1·27

Tabelle 2. Verteilungsexponente zwischen Wasser und Alkohol mit *n* Mole Wasser pro Liter 25°.

n	$P_{(H)}$[1]	$P_{(Ag)}$[1]
0·00	2·50	2·06
0·05	2·20	—
0·1	2·03	—
0·2	1.95	—
0·5	(1·91)	—
1	1·13	1·80
2	—	1·66
3	0·74	1·49

Auf ähnliche Weise haben wir später den Verteilungsexponenten des Chlorions zwischen Wasser und Alkohol bestimmt. Die zur Berechnung benutzten Potentialwerte E sind in Tabelle 3 zusammengestellt. E_0 wurde mittels der Formel:

$$E_0 = E + 0.0591 \log [Cl^-] \cdot f \tag{4}$$

berechnet, wobei f, der Aktivitätskoeffizient, nach Bjerrums Kubikwurzelformel:

$$\log f = -k\sqrt[3]{C_{\text{Ion}}} \tag{4a}$$

erhalten wurde. Als Aktivitätskonstante (k) wurde in Alkohol 2, in Wasser 0·2 angenommen.

Tabelle 3. Potentialmessung des Elementes: $Hg \mid HgCl,\ X \mid 3{\cdot}5$ norm. KCl in H_2O, $HgCl \mid Hg$ (25°).

X	*E*	E_0
0·01 norm. *LiCl* in Alkohol	0·0155 Volt	— 0·1281 Volt
0·0218 „ „ „ „	0·0040 „	— 0·1271 „
0·1090 „ „ „ „	— 0·0151 „	— 0·1284 „
0·02 „ *HCl* „ „	0·0051 „	— 0·1274 „
	Mittel:	— 0·128 Volt
0·1 „ *KCl* „ Wasser	0·085 Volt	0·020 „

[1]) Berechnet nach Larssons Diss., Tabelle 35, S. 52.

Daraus erhält man für $P_A^W(Cl) = 2{\cdot}51$.

Aus den Potentialen $-0{\cdot}103$ bzw. $-0{\cdot}143$ Volt bei 25° für die Elemente:

$$Ag \left| AgBr,\ \begin{matrix} 0{\cdot}01 \text{ norm. } NaBr \\ \text{in Alkohol} \end{matrix} \right| \begin{matrix} 3{\cdot}5 \text{ norm. } KCl \\ \text{in Wasser} \end{matrix} \left| \begin{matrix} 0{\cdot}01 \text{ norm. } LiCl, \\ \text{in Alkohol} \end{matrix}\ AgCl \right| Ag$$

und

$$Ag \left| AgBr,\ \begin{matrix} 0.01 \text{ norm. } NaBr \\ \text{in Wasser} \end{matrix} \right| \begin{matrix} 3{\cdot}5 \text{ norm. } KCl \\ \text{in Wasser} \end{matrix} \left| \begin{matrix} 0{\cdot}01 \text{ norm. } LiCl, \\ \text{in Wasser} \end{matrix}\ AgCl \right| Ag$$

erhält man: $$P_A^W(Cl) - P_A^W(Br) = 0{\cdot}67,$$

und daraus: $$P_A^W(Br) = 1{\cdot}84.$$

6. Wenn man Potentialmessungen von Elektrolytlösungen in Wasser und Alkohol mit Elektroden, die in bezug auf beide Ionen reversibel sind, ausführt, bekommt man die Summe der Verteilungskoeffizienten der beiden Ionen.

Aus Harned und Fleyshers[1]) Messungen des Elementes:

$$H_2 \mid HCl,\ AgCl \mid Ag \text{ bei } 25^\circ$$

mit Wasser, Alkohol und Mischungen der beiden Stoffe als Lösungsmittel haben wir die in Tabelle 4 angegebenen Summen der Verteilungsexponenten des Wasserstoff- und Chlorions berechnet.

Die Messungen sind von Mol/1000 g zu Mol/Liter umgerechnet. Zur Extrapolation auf die Ionenkonzentration null verwandten wir bei den Berechnungen die Extrapolationen von Scatchard[2]).

Tabelle 4. Summe der Verteilungsexponenten von Wasserstoff- und Chlorion zwischen Wasser und Alkohol mit x Molprozent Wasser oder n Mole Wasser pro Liter.

x Molprozent H_2O	n Mole H_2O pro Liter	$P_{(H)} + P_{(Cl)}$
100	—	0
75	—	0·65
50	—	1·31
25	—	2·24
15	2·89	2·79
10	1·85	3·14
5	0·89	3·63
$<0{\cdot}1$	$<0{\cdot}02$	4·80

7. Für einen Elektrolyt, der sowohl in Wasser als auch in Alkohol vollständig dissoziiert ist, entspricht das Produkt der Verteilungskoeffi-

1) Journ. Amer. Chem. Soc. **47**, 82 (1925).
2) Journ. Amer. Chem. Soc. **47**, 2104 (1925).

zienten seiner Ionen dem Quadrat des Verhältnisses der Löslichkeit des Elektrolyten in Wasser (L_W) und seiner Löslichkeit in Alkohol (L_A), korrigiert mit den Aktivitätskoeffizienten der Ionen (f_W und f_A).

$$V_A^W(K^+) \cdot V_A^W(S^-) = \left(\frac{L_W \cdot f_W}{L_A \cdot f_A}\right)^2 \quad (5)$$

Auf diese Weise erhielten wir die in Tabelle 5 angegebenen Summen von Verteilungsexponenten. Abgesehen von einigen eigenen Löslichkeitsbestimmungen entnahmen wir die Löslichkeiten den Zusammenstellungen von Comey-Hahn[1]) und Seidell[2]).

Tabelle 5. $P^W_{A\,(\mathrm{Kation})} + P^W_{A\,(\mathrm{Anion})}$ aus Löslichkeitsdaten berechnet.

	Li	*Na*	*K*	*Rb*	*Cs*	NH_4	$N(CH_3)_4$	$N(C_2H_5)_4$	*Ag*
Cl	—	6·0[3])	6·6[3])	6·4[4])	—	5·2[5])	—	—	—
Br	—	—	5·8[3])	—	—	(5·1)[6])	—	—	—
J	—	—	5·5[7])	—	—	(5·9)[11])	4·4[7])	4·1[7])	—
ClO_4	—	(5·1)[8])	4·6[8])	4·6[8])	4·7[8])	4·1[8])	—	—	—
Benzoat	4·1[9])	4·8[9])	—	—	—	3·6[9])	—	—	2·3[12])
Salicylat	—	4·9[9])	—	—	—	(5·2)[9])	—	—	—
Laurat	0·4[10])	—	—	—	—	—	—	—	—
Myristat	— 0·7[10])	—	—	—	—	—	—	—	0·1[10])
Palmitat	— 0·9[10])	—	—	—	—	—	—	—	— 0·2[10])
Stearat	— 1·2[10])	—	—	—	—	—	—	—	— 0·2[10])

Zu den Berechnungen der Verteilungsexponenten in Tabelle 5 haben wir die Aktivitätskoeffizienten für die Ionen aus Gleichung (4a) S. 362 und den dort angegebenen k-Werten erhalten. In wässerigen Lösungen ist $\log f$ jedoch niemals kleiner als — 0·2 gesetzt.

Natürlich gibt diese Annahme nur eine grobe Annäherung. Waren die Aktivitätskorrektionen besonders gross (was bei grosser Löslichkeit der Salze der Fall ist) und deshalb sehr unsicher, haben wir die erhaltene Summe der Verteilungsexponenten in Klammer gesetzt. Mit

1) A Dictionary of chemical solubilities, inorganic. 2. ed. New-York 1921.

2) Solubilities of inorganic and organic compounds, New-York 1919.

3) Eigene Löslichkeitsbestimmungen. Löslichkeit in Mol/Liter bei 25°: In Wasser *KCl* 4·2, *KBr* 4·8, *NaCl* 5·5; in abs. Alkohol *KCl* 0·00260, *KBr* 0·0092, *NaCl* 0·0098.

4) Berkeley, Turner und Bissett (nach Comey-Hahn S. 778 bis 779).

5) Herz und Kuhn (nach Seidell S. 50).

6) Smith, Estlach, Herz und Kuhn (nach Seidell S. 40 bis 41).

7) Walden, Elektrochemie nichtwässeriger Lösungen, 1924.

8) Willard und Smith [Journ. Amer. Chem. Soc. **45**, 286 (1923)].

9) Seidell (nach Seidell S. 39, 62, 367, 629 und 665).

10) Jacobsen und Holmes (nach Seidell S. 375 und 617).

11) Smith, Eastlach und Seidell (nach Seidell).

12) Liebermann und Hollemann (nach Seidell S. 600).

neuen Löslichkeitsbestimmungen und genaueren Aktivitätskorrektionen wird sich diese Methode sicher geeignet erweisen, um die Summe der Verteilungsexponenten einer grossen Anzahl von Elektrolyten zu bestimmen.

8. Für schwache Elektrolyte kann man die Summe der Verteilungsexponenten der Ionen durch Kombination von Löslichkeitsbestimmungen mit Bestimmungen von Dissoziationskonstanten berechnen.

Aulich[1]) und Nernst[2]) haben schon 1891 auf den Zusammenhang zwischen den Werten einer Gleichgewichtskonstante in zwei verschiedenen Medien und den Verteilungskoeffizienten der am Gleichgewicht teilnehmenden Stoffe aufmerksam gemacht.

Für eine schwache Säure HS (untersucht in Wasser und in Alkohol) nimmt diese Beziehung folgende Form an:

$$\log K_W - \log K_A = P_A^W(H) + P_A^W(\mathrm{S}) - P_A^W(HS), \qquad (6)$$

worin K_W und K_A die Dissoziationskonstante der Säure in Wasser bzw. Alkohol ist.

In der oben zitierten Dissertation von Larsson ist diese Gleichung abgeleitet und ihre Gültigkeit experimentell bewiesen. Aus den dort angegebenen Dissoziationskonstanten für Benzoesäure in Wasser und in Äthylalkohol und aus dem Verteilungskoeffizienten der Benzoesäure zwischen diesen Lösungsmitteln haben wir mit Hilfe von Gleichung (6) die Summe der Verteilungsexponenten des Wasserstoff- und Benzoations berechnet:

$$P_A^W(H) + P_A^W(C_6H_5COO) = 3{\cdot}91.$$

Auf ähnliche Weise haben wir die in Tabelle 6 stehenden Summen der Verteilungsexponenten für die Ionen einiger anderen Karbonsäuren berechnet.

Tabelle 6. $P^W_{A(H)} + P^W_{A(\mathrm{Anion})}$ bei 25° für einige schwache Säuren.

Säure	Löslichkeit in		$C_{\mathrm{undiss.}}$ in Wasser	$P^W_{A(HS)}$	$-\log K$ in		$P^W_{A(H)} + P^W_{A(\mathrm{Anion})}$
	Wasser	Alkohol			Wasser	Alkohol	
o-Nitrobenzoesäure	0·0443	2·81	0·0306	1·96	2·21	8·42	4·25
m-Nitrobenzoesäure	0·0204	3·50	0·0179	2·29	3·47	8·93	3·17
p-Nitrobenzoesäure	0·0016	0·138	0·00094	2·17	3·40	8·90	3·33
Salicylsäure	0·0160	2·31	0·0124	2·27	2·99	8·73	3·47

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 8, 105 (1891).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie 8, 137 (1891).

Die in Tabelle 6 angeführten Löslichkeitsbestimmungen sind neu und stimmen gut mit älteren Bestimmungen überein, sofern sich solche vorfinden. Aus den Löslichkeiten und Dissoziationskonstanten der Säuren in Wasser haben wir die in der vierten Reihe stehenden Konzentrationen der in gesättigter Wasserlösung undissoziierten Säure berechnet. Daraus und aus der Löslichkeit in Alkohol haben wir weiter den Verteilungsexponenten der undissoziierten Säuremoleküle zwischen Wasser und Alkohol gefunden $(P^{W}_{A\,(HS)})$. Mit diesem und mit den Werten von $-\log K$ (K ist die Dissoziationskonstante der Säure) konnten wir dann $P_{(H)} + P_{(\text{Anion})}$ berechnen. Die Werte für die Dissoziationskonstanten der Säuren in beiden Lösungsmitteln sind der oben zitierten Dissertation von Larsson (S. 82) entnommen.

9. Aus den auf diese Weise erhaltenen Verteilungsexponenten und Summen der Verteilungsexponenten können wir nun vier verschiedene Serien von Verteilungsexponenten für einzelne Ionen erhalten. Diese Serien sind in Tabelle 7 zusammengestellt. Unter I stehen die direkt auf elektrometrischem Wege bestimmten Ionenverteilungsexponenten für das Wasserstoff-, Silber-, Benzoat-, Chlor- und Brom-Ion. Mit ihnen und mit den in Tabelle 4 bis 6 bestimmten Summen der Ionenverteilungsexponenten könnten wir die unter II stehenden Ionenverteilungsexponenten berechnen. In Klammer ist der Name der Verbindung, mit welcher der Wert berechnet wurde, hinzugesetzt. Mit Hilfe dieser neuen Serie von Werten konnten wir dann weiter eine Serie III und mit den Werten aus dieser Serie endlich eine Serie IV berechnen. Auf diese Weise erhielten wir die Verteilungsexponenten mehrerer Ionen auf verschiedenem Wege. Z. B. bekamen wir unter II den Verteilungsexponenten des Natriumions sowohl aus der Löslichkeit des Natriumbenzoats unter Anwendung des Verteilungsexponenten des Benzoations, als auch aus der Löslichkeit des Kochsalzes mit Hilfe des Verteilungskoeffizienten des Chlorions. Auf analoge Weise bekamen wir den Verteilungsexponenten des Ammoniumions aus den Löslichkeiten der Ammoniumsalze der Benzoesäure, Chlorwasserstoffsäure und Bromwasserstoffsäure. Der Wert 3·3 aus der Löslichkeit des Ammoniumbromids wurde wegen der grossen Löslichkeit dieses Salzes in Klammer gesetzt. Aus demselben Grunde sind ausserdem noch einige andere Verteilungsexponenten in Klammer gesetzt. Die Werte für $P_{(H)}$ und $P_{(Cl)}$ unter II sind etwas kleiner als die direkt bestimmten Werte. Dies beruht wahrscheinlich teils darauf, dass der von Harned und Fleysher verwandte Alkohol nicht ganz wasserfrei war, teils darauf, dass die Extrapolationen zur Konzentration Null etwas unsicher sind.

Tabelle 7.

	I	II	III
H^+	2·52	2·28 (HCl)	
Ag^+	2·06		
Benzoat$^-$	1·27	1·4 (Säure) 0·2 (Silbersalz)	
Cl^-	2·51	2·29 (Säure)	
Br^-	1·84		
Li^+		2·8 (Benzoat)	
Na^+		3·5 (Benzoat) 3·5 (Chlorid)	
NH_4^+		2·3 (Benzoat) 2·7 (Chlorid) [3·3 (Bromid)]	
K^+		4·1 (Chlorid) 4·0 (Bromid)	
Rb^+		3·9 (Chlorid)	
Laurat$^-$			— 2·4 (Li-Salz)
Myristat$^-$		— 2·0 (Silbersalz)	— 3·5 (Li-Salz)
Palmitat$^-$		— 2·3 (Silbersalz)	— 3·7 (Li-Salz)
Stearat$^-$		— 2·3 (Silbersalz)	— 4·0 (Li-Salz)
ClO_4^-			[1·6 (Na-Salz)] 0·5 (K-Salz) 0·7 (Rb-Salz) 1·4 (NH_4-Salz)
Salicylat$^-$		1·0 (Säure)	1·4 (Na-Salz) [2·5 (NH_4-Salz)]
J^-			1·4 (K-Salz) [3·2 (NH_4-Salz)]
o-NO_2-Benzoat$^-$		1·7 (Säure)	
m-NO_2-Benzoat$^-$		0·7 (Säure)	
p-NO_2-Benzoat$^-$		0·8 (Säure)	**IV**
Cs^+			4·0 (Perchlorat)
$N(CH_3)_4^+$			3·0 (Jodid)
$N(C_2H_5)_4^+$			2·7 (Jodid)

Der Verteilungsexponent des Benzoations wurde sowohl direkt elektrometrisch, als auch aus dem Verteilungsexponenten des Benzoesäuremoleküls und der Dissoziationskonstanten der Säure in Wasser und Alkohol erhalten. Die beiden Werte (1·27 bzw. 1·4) stimmen genügend miteinander überein. Bei der Berechnung des Verteilungsexponenten aus der Löslichkeit des Silberbenzoats und dem Verteilungsexponenten des Silberions erhält man dagegen einen bedeutend niedrigeren Wert, nämlich 0·2. Für die Ursache dafür fanden wir bis jetzt noch keine Erklärung. Eine ähnliche Eigentümlichkeit findet sich bei den Silbersalzen der Fettsäuren. Für deren Anionen erhält man aus den Löslichkeiten der Silbersalze Verteilungsexponenten, die höher sind als die, die man aus den Löslichkeiten der Lithiumsalze erhält. Möglicherweise beruht dies darauf, dass der für $P_{(Li)}$ angewandte Wert etwas fehlerhaft ist, obwohl es unwahrscheinlich ist, dass der Fehler so

gross als etwa 1·5 ist. Nach unserer Schätzung sind die Werte, die aus der Löslichkeit der Lithiumsalze berechnet sind, die zuverlässigsten.

Die in Serie III stehenden Verteilungsexponenten weichen recht bedeutend voneinander ab. Wir müssen uns jedoch erinnern, dass diese Werte auf mehreren verschiedenen Löslichkeitsbestimmungen beruhen.

10. In Tabelle 8 haben wir die besten Werte für die Verteilungsexponenten der verschiedenen Ionen zusammengestellt.

Tabelle 8. Wahrscheinlichste Werte für die Verteilungsexponenten der Ionen zwischen Wasser und Alkohol bei 25°.

Kationen	Anionen
$P_{(H)} = 2{\cdot}5$	$P_{(Cl)} = 2{\cdot}5$
$P_{(Li)} = 2{\cdot}8$	$P_{(Br)} = 1{\cdot}8$
$P_{(Na)} = 3{\cdot}5$	$P_{(J)} = 1{\cdot}4$
$P_{(K)} = 4{\cdot}1$	$P_{(ClO_4)} = 0{\cdot}7$
$P_{(Rb)} = 3{\cdot}9$	$P_{(\mathrm{Benzoat})} = 1{\cdot}3$
$P_{(Cs)} = 4{\cdot}0$	$P_{(o\text{-}\mathrm{Nitrobenzoat})} = 1{\cdot}7$
$P_{(Ag)} = 2{\cdot}1$	$P_{(m\text{-}\mathrm{Nitrobenzoat})} = 0{\cdot}7$
$P_{(NH_4)} = 2{\cdot}7$	$P_{(p\text{-}\mathrm{Nitrobenzoat})} = 0{\cdot}8$
$P_{(N(CH_3)_4)} = 3{\cdot}0$	$P_{(\mathrm{Salicylat})} = 1{\cdot}2$
$P_{(N(C_2H_5)_4)} = 2{\cdot}7$	$P_{(\mathrm{Laurat})} = -2{\cdot}4$
	$P_{(\mathrm{Myristat})} = -3{\cdot}5$
	$P_{(\mathrm{Palmitat})} = -3{\cdot}7$
	$P_{(\mathrm{Stearat})} = -4{\cdot}0$

Im ganzen liegen also Werte für die Verteilungsexponenten von 10 Kationen und 13 Anionen vor. Die Genauigkeit dürfte bei mehreren Verteilungsexponenten nicht sonderlich gross sein, da manchmal der bei den Löslichkeitsbestimmungen angewandte Alkohol nicht vollständig wasserfrei war, oder in gewissen Fällen die feste Phase wahrscheinlich Kristallwasser enthielt. Theoretisch bereitet es keine Schwierigkeit, für das letzte später eine Korrektion einzuführen; man muss nur die Dampfdruckkurven des Kristallwassers kennen.

Trotz dieser Unsicherheiten gibt Tabelle 8 ein gutes Bild, innerhalb welcher weiten Grenzen die Werte für die Ionenverteilungsexponenten und Ionenverteilungskoeffizienten variieren.

III. Theorie.

11. Die Energie, die frei wird, wenn man ein Ion vom Vakuum in Wasser überführt, steht in einem gewissen Zusammenhang mit dem Ionenverteilungskoeffizienten. Fajans[1]) bezeichnet diese Energie als die Hydratationswärme der Ionen. Um ein Missverständnis vorzubeugen, wollen wir es vorziehen, sie Lösungswärme der Ionen in Wasser zu nennen. Unter Benutzung der vorliegenden thermochemischen und spektralen Daten hat Fajans die zahlenmässige Grösse dieser Lösungswärme für eine Reihe von Ionen berechnet. Born[2]) hat dann darauf aufmerksam gemacht, dass die Überführung eines elektrisch geladenen Partikels vom Vakuum in Wasser mit einem Freiwerden von elektrischer Energie verbunden sein müsste. Unter der Annahme, dass das Wasser ein kontinuierliches Medium mit der Dielektrizitätskonstante D_1 ist, zeigt eine elementare Berechnung, dass die Energieentwicklung eines kugelförmigen Ions mit dem Radius r und der Ladung ε im Mittelpunkt folgende Grösse hat:

$$A_e = \frac{\varepsilon^2}{2r} \cdot \left(1 - \frac{1}{D_1}\right) \tag{7}$$

Durch Einsetzen von plausiblen Werten für r erhält Born mit diesem Ausdruck Werte von derselben Grössenordnung, wie die für die Ionenlöslichkeitswärme Fajans. Born denkt sich deshalb, dass diese elektrostatische Energieentwicklung möglicherweise mit der Lösungswärme identifiziert werden kann.

Sowohl Fajans als auch Born unterscheiden bei ihren Erklärungen nicht zwischen der Gesamtenergie und der freien Arbeit, die sich bei der Auflösung der Ionen entwickelt. Es kann indessen kein Zweifel bestehen, dass die Grösse A_e, die Born berechnet, die maximale Arbeit ist, die die elektrischen Kräfte bei der Auflösung leisten können. Die gesamte Lösungsenergie, die „Lösungswärme" (U_e), muss aus dieser Lösungsarbeit nach dem zweiten Hauptsatz berechnet werden:

$$T \frac{dA_e}{dT} = A_e - U_e. \tag{8}$$

Setzt man hierin für A_e Borns oben stehenden Ausdruck (7), so bekommt man unter der Annahme, dass r mit der Temperatur sich nicht ändert:

$$U_e = \frac{\varepsilon^2}{2r}\left(1 - \frac{1}{D_1} - \frac{T}{D_1^2} \cdot \frac{dD_1}{dT}\right). \tag{9}$$

---

[1]) Verh. d. D. Physik. Ges. **21**, 549 und 709 (1919).

[2]) Zeitschr. f. Physik **1**, 45 (1920).

U_e ist deshalb von A_e verschieden, sobald sich die Dielektrizitätskonstante D_1 mit der Temperatur ändert.

12. Nernst[1]) hat 1894 gezeigt, dass ein Zusammenhang zwischen dem Verteilungskoeffizienten der Ionen zwischen zwei Medien und den Dielektrizitätskonstanten dieser Medien besteht. Mit Hilfe von Borns Formel (7) kann man diese Beziehung quantitativ ausdrücken.

Borns Formel hat in den letzten Jahren in mehreren Fällen Anwendung gefunden. So ist es hauptsächlich diese Formel, auf die sich Hückels[2]) interessante Arbeit von 1925 über die Grösse der Aktivitätskoeffizienten der Ionen in konzentrierten Salzlösungen und die bedeutungsvollen Betrachtungen von Scatchard[3]) über die Bedeutung des Mediums für das Potential der galvanischen Ketten gründete.

In der Theorie der Ionenverteilungskoeffizienten kann man Gleichung (7) auf folgende Weise einführen:

Wir wollen annehmen, dass die totale Lösungsarbeit A für ein Ion ausser aus dem von Born berechneten elektrischen Glied A_e noch aus einem Glied A_1 besteht, das von anderen Molekülkräften als von dem elektrischen Feld der Ionenladung herrührt.

Ist die Ionenkonzentration in der Gasphase c und in der Lösung c_1 kommt hierzu ausserdem eine osmotische Arbeit A_0

$$A_0 = kT \ln \frac{c}{c_1}. \tag{10}$$

Für die gesamte Lösungsarbeit A bekommt man

$$A = A_e + A_1 + A_0 = \frac{\varepsilon^2}{2r}\left(1 - \frac{1}{D_1}\right) + A_1 + kT \ln \frac{c}{c_1}. \tag{11}$$

Der Verteilungskoeffizient V_1 zwischen Gasphase (Vakuum) und Medium ist nach seiner Definition gleich dem Konzentrationsverhältnis $\frac{c}{c_1}$, für welches die Überführungsarbeit Null ist. Aus (11) bekommt man deshalb:

$$\ln V_1 = -\frac{\varepsilon^2}{2rkT}\left(1 - \frac{1}{D_1}\right) - \frac{A_1}{kT}. \tag{12}$$

Betrachten wir zwei Medien mit den Dielektrizitätskonstanten D_1 und D_2 und wenden (12) darauf an, so erhalten wir den Verteilungskoeffizienten zwischen ihnen.

$$\ln V_2^1 = \ln V_2 - \ln V_1 = \frac{\varepsilon^2}{2rkT}\left(\frac{1}{D_2} - \frac{1}{D_1}\right) + \frac{A_1 - A_2}{kT}. \tag{13}$$

1) Zeitschr. f. physik. Chemie **13**, 531 (1894).
2) Physik. Zeitschr. **26**, 93 (1925).
3) Journ. Amer. Chem. Soc. **47**, 2098 (1925).

Hierin bedeutet A_2 natürlich der nicht von der Ionenladung herrührende Teil der Lösungsarbeit im Medium 2.

13. Bevor wir weitergehen, ist es am besten noch einige Worte über die Grösse von $(A_1 - A_2) : kT$ zu sagen. Würden wir ein unelektrisches Molekül von genau demselben Bau und Grösse wie das Ion, also von diesem nur verschieden durch das Fehlen der Ladung, kennen, so müsste der Verteilungskoeffizient $V^1_{2(\text{unelektrisch})}$ für dieses Molekül durch A_1 und A_2 nach Gleichung

$$\ln V^1_{2(\text{unelektrisch})} = \frac{A_1 - A_2}{kT}. \tag{14}$$

bestimmt sein.

Wir erhalten also einen Begriff von der Grösse $A_1 - A_2$, wenn wir den Verteilungskoeffizienten für neutrale Moleküle mit ähnlicher Struktur wie die Ionen bestimmen. Für das Kalium- und Chlorion kann man so wahrscheinlich den Verteilungsexponenten des Argons benutzen, für das Benzoation den Verteilungskoeffizienten der Benzoesäure usw.

14. Wir haben bis jetzt angenommen, dass das Ion mit den Molekülen des Mediums nicht reagiert. Selbst wenn dieses der Fall ist, kann indessen die oben hergeleitete Gleichung (13) ohne weiteres zur Berechnung des wahren Verteilungskoeffizienten für das unsolvatisierte Ion oder für die mehr oder weniger solvatisierten Ionen, die sich in beiden Phasen befinden, angewandt werden. Man kann sie aber nicht ohne weiteres anwenden zur Berechnung der Bruttoverteilungskoeffizienten, die wir im vorhergehenden Abschnitt berechnet haben. Bei der Berechnung dieser Bruttoverteilungskoeffizienten werden nämlich die Bruttoionenkonzentrationen in jeder Phase, ohne Rücksicht auf die ungleichen Formen, in denen das Ion auftritt, angewandt.

Die Theorie für diese Bruttoverteilungskoeffizienten kann folgendermassen hergeleitet werden: Wir wollen annehmen, dass wir ein Ion M^+ untersuchen, das in den beiden Medien S_1 und S_2 die Solvate $M^+, p_1 S_1$ und $M^+, p_2 S_2$ bildet. Wir wollen mit $[M]_1$ und $[M]_2$ die Bruttokonzentration der Ionen in den beiden Phasen und mit $[M^+]_1$ und $[M^+]_2$ die Konzentrationen der unsolvatisierten Ionen bezeichnen. Die Grössen

$$\frac{[M^+]_1}{[M]_1} = \alpha_1 \text{ und } \frac{[M^+]_2}{[M]_2} = \alpha_2 \qquad (15), (16)$$

sind in verdünnter Lösung in den betreffenden Lösungsmitteln konstant.

Wenn $V^1_2(M)$ und $V^1_2(M^+)$ den Bruttoverteilungskoeffizienten bzw. den wahren Verteilungskoeffizienten der unsolvatisierten Form M^+ bezeichnet, so gilt:

$$V_2^1(M) = V_2^1(M^+)\,\frac{\alpha_2}{\alpha_1}. \tag{17}$$

Wendet man nun weiter (13) auf die unsolvatisierten Ionen (M^+) an, so bekommt man:

$$\ln V_2^1(M) = \frac{\varepsilon^2}{2rkT}\cdot\left(\frac{1}{D_2}-\frac{1}{D_1}\right)+\frac{A_1-A_2}{kT}+\ln\frac{\alpha_2}{\alpha_1}. \tag{18}$$

Die Anwendung dieser Theorie stösst jedoch auf die Schwierigkeit, dass wir gewöhnlich die Menge der unsolvatisierten Ionen in der Lösung weder kennen noch bestimmen können, weil sie äusserst gering ist. Dies ist z. B. bei dem Wasserstoffion der Fall.

15. Durch Studium der Solvatation der Ionen mit S_1 und S_2 in Mischungen von S_1 mit S_2 kann man indessen ein Mass für die Verschiedenheit der Beständigkeit der Solvate in den beiden Medien erhalten und dadurch instand gesetzt werden, den Einfluss der Solvatation auf den Bruttoverteilungskoeffizienten zu bestimmen.

Der Anschaulichkeit halber wollen wir zuerst einen bestimmten einfachen Fall betrachten, nämlich die Verteilung des Wasserstoffions zwischen Wasser und Alkohol.

H. Goldschmidt[1]) hat durch Esterifikationsversuche in Alkohol ohne und mit Wasserzusatz gezeigt, dass das Wasserstoffion in alkoholischer Lösung mit Alkohol verbunden sein muss, dass sich dieses aber bei Zusatz auch von geringer Wassermenge zum grössten Teil mit einem Molekül Wasser unter Abgabe von Alkohol vereinigt.

$$H^+,\ C_2H_5OH + H_2O = H^+,\ H_2O + C_2H_5OH.$$

Für dieses Gleichgewicht gilt:

$$\frac{[H^+,\ C_2H_5OH]\cdot[H_2O]}{[H^+,\ H_2O]} = r. \tag{19}$$

Den Wert für diese Konstante in Alkohol mit geringen Wassermengen hat Goldschmidt[2]) später aus der Leitfähigkeit des Chlorwasserstoffs in Alkohol mit und ohne Wasserzusatz zu $r = 0{\cdot}0583$ berechnet, einen Wert, den er für den genauesten ansieht. Goldschmidts Resultate wurden jedenfalls qualitativ durch elektrometrische Messungen von Lapworth[3]) und Larsson[4]) bestätigt.

[1]) H. Goldschmidt und O. Udby, Zeitschr. f. physik. Chemie **60**, 732 (1907).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **89**, 136 (1914).
[3]) R. T. Hardman und A. Lapworth, Journ. Chem. Soc. **99**, 2242 (1911) und **101**, 2249 (1912).
[4]) Loc. cit., S. 51 bis 53.

Aus der Kenntnis dieser Gleichgewichtskonstante r ist es nun möglich, eine Formel zur Berechnung des Bruttoverteilungskoeffizienten des Wasserstoffions zwischen Wasser und Alkohol aufzustellen.

16. Wir wollen im folgenden annehmen, dass das Wasserstoffion in Wasser mit einem Molekül Wasser, in Alkohol mit einem Molekül Alkohol solvatisiert ist, und dass es sich in Mischungen von Wasser und Alkohol sowohl als Hydrat, als auch als Alkoholat vorfindet. Die Menge unsolvatisiertes Wasserstoffion nehmen wir als äusserst gering im Verhältnis zu den anderen Formen an.

Wenn wir die Verhältnisse in einer beliebigen Mischung von Wasser und Alkohol betrachten, ist es indessen bequem, mit der Konzentration des unsolvatisierten Wasserstoffions zu rechnen, selbst wenn diese Konzentration äusserst klein ist.

Den zwei Reaktionsgleichungen

$$H^+ + H_2O = H^+,\ H_2O \quad \text{und} \quad H^+ + C_2H_5OH = H^+,\ C_2H_5OH$$

entsprechen die Massenwirkungsgleichungen:

$$\frac{a_{H^+,\ H_2O}}{a_{H^+} \cdot a_{H_2O}} = K_W \quad \text{und} \quad \frac{a_{H^+,\ A}}{a_{H^+} \cdot a_A} = K_A. \qquad (20),\ (21)$$

a bezeichnet die Aktivitäten der Moleküle und Ionen, die durch den Index angegeben sind, A bedeutet Alkohol.

Da wir im folgenden diese Gleichungen auf alle mögliche Mischungen von Alkohol und Wasser anwenden wollen, können wir die Einheiten für die Aktivitäten nicht festlegen, so dass sie überall bei kleiner Konzentration mit den Konzentrationen zusammenfallen. Das kann nämlich normal nur in einem einzigen Lösungsmittel erreicht werden.

Als Mass für die Aktivität des Wassers und Alkohols in Mischungen, ist es bequem, deren Partialdruck über der Mischung, ausgedrückt in Bruchteile des Dampfdruckes des reinen Lösungsmittels, zu wählen. Wir wollen diesen relativen Dampfdruck mit $\Pi(W)$ und $\Pi(A)$ bezeichnen. Betreffend den Ionenaktivitäten ist es aus Symmetrierücksichten am besten, wenn man den Gasraum als die Phase wählt, bei der die Aktivität und Konzentration bei geringen Werten zusammenfallen.

Bezeichnet man die Verteilungskoeffizienten zwischen Vakuum und Mischung (L) von Alkohol und Wasser $V_L(H^+)$, $V_L(H^+,\ H_2O)$ usw., so kann man bei kleiner Ionenkonzentration schreiben:

$$\frac{[H^+,\ H_2O]_L \cdot V_L(H^+,\ H_2O)}{[H^+]_L \cdot V_L(H^+) \cdot \Pi_L(W)} = K_W, \qquad (22)$$

$$\frac{[H^+,\ A]_L \cdot V_L(H^+,\ A)}{[H^+]_L \cdot V_L(H^+) \cdot \Pi_L(A)} = K_A. \qquad (23)$$

Für Mischungen mit geringem Wassergehalt können wir setzen:

$$\Pi(A) = 1. \quad (24)$$

Für $\Pi(W)$ berechnen wir unter denselben Umständen nach den Messungen von Dobson[1]):

$$\Pi(W) = \frac{1}{6} \cdot [H_2O]. \quad (25)$$

$[H_2O]$ ist Anzahl Mole Wasser auf Liter Mischung. Man findet dieses Resultat, wenn man in einem Koordinatensystem Dobsons Bestimmungen des Partialdruckes des Wassers über Mischungen von Alkohol und Wasser gegen die Wasserkonzentration als Abszisse einzeichnet und die Tangente für die so erhaltene Kurve bei der Wasserkonzentration Null bestimmt.

Nach Goldschmidt ist:

$$\frac{[H^+, A]_A \cdot [H_2O]_A}{[H^+, H_2O]_A} = 0{\cdot}0583. \quad (26)$$

($[H_2O]_A$ bedeutet hier die Molarität des Wassers in einem Alkohol mit geringem Wassergehalt, $[H^+, H_2O]_A$ und $[H^+, A]_A$ die Molaritäten des hydratisierten und des mit Alkohol verbundenen Wasserstoffions in demselben wasserarmen Alkohol.) Daraus folgt nach (22) bis (25):

$$K = \frac{K_W}{K_A} \cdot \frac{V_A(H^+, A)}{V_A(H^+, H_2O)} = \frac{1}{0{\cdot}0583} \cdot 6 = \text{etwa } 100. \quad (27)$$

Die in (27) definierte Konstante K gibt uns einen Ausdruck für die Verschiedenheit, mit der sich das Wasserstoffion mit Alkohol oder mit Wasser verbindet. Mit ihrer Hilfe ist es nun möglich, Formeln für die Grösse des Verteilungskoeffizienten in allen Mischungen von Wasser und Alkohol abzuleiten.

17. Wenn wir mit $[H]_L$ die totale Wasserstoffionenkonzentration in einer Mischung L von Wasser und Alkohol bezeichnen, so haben wir

$$[H]_L = [H^+]_L + [H^+, H_2O]_L + [H^+, A]_L. \quad (28)$$

Vernachlässigen wir die Konzentration $[H^+]_L$, die im Verhältnis zu den übrigen Grössen nur klein ist und eliminieren wir mit Hilfe von (22) bis (25) $[H^+, H_2O]_L$ und $[H^+, A]_L$, so bekommen wir

$$\frac{[H]_L}{[H^+]_L} = \frac{V_L(H^+) \cdot \Pi_L(W) \cdot K_W}{V_L(H^+, H_2O)} + \frac{V_L(H^+) \cdot \Pi_L(A) \cdot K_A}{V_L(H^+, A)}. \quad (29)$$

Den Bruttoverteilungskoeffizienten für das Ion H^+ zwischen Gasphase und Lösung L wollen wir mit $V_L(H)$ bezeichnen. Er ist defini-

[1]) Journ. Chem. Soc. **127**, 2866 (1925).

tionsmässig gleich der Konzentration von H^+ in der Gasphase, dividiert durch die totale Wasserstoffionenkonzentration in L.

Wenn die Konzentrationen ohne Index für die Gasphase gelten, hat man somit:

$$V_L(H) = \frac{[H^+]}{[H]_L}, \tag{30}$$

$$V_L(H^+) = \frac{[H^+]}{[H^+]_L} = V_L(H) \cdot \frac{[H^+]_L}{[H]_L}. \tag{31}$$

Setzt man hierin den Ausdruck (29) für $[H^+]_L : [H]_L$ ein, so bekommt man

$$\frac{1}{V_L(H)} = \frac{\Pi_L(W) \cdot K_W}{V_L(H^+, H_2O)} + \frac{\Pi_L(A) \cdot K_A}{V_L(H^+, A)}. \tag{32}$$

Wendet man (32) auf Alkohol mit kleinem Wassergehalt an, so bekommt man

$$\frac{1}{V_A(H)} = \frac{K_A}{V_A(H^+, A)}. \tag{33}$$

Durch Division von (32) durch (33) und mit Hilfe von (27) erhält man:

$$V_A^L(H) = \Pi_L(W) \cdot V_A^L(H^+, H_2O) \cdot K + \Pi_L(A) \cdot V_L^A(H^+, A). \tag{34}$$

Wendet man diese Gleichung auf den Fall an, dass das Lösungsmittel L reines Wasser ist, erhält man:

$$V_A^W(H) = K \cdot V_A^W(H^+, H_2O). \tag{35}$$

Führt man für K den Zahlenwert 100 ein, bekommt man schliesslich:

$$V_A^W(H) = \text{etwa } 100 \cdot V_A^W(H^+, H_2O). \tag{36}$$

Der Bruttoverteilungskoeffizient für das Wasserstoffion zwischen Wasser und Alkohol ist also 100 mal so gross, als der theoretische Verteilungskoeffizient für das hydratisierte Wasserstoffion zwischen den beiden Medien.

Nach Formel (35) kann man den Einfluss der Solvatisierung auf den Verteilungskoeffizienten berechnen, wenn man das Solvatisierungsgleichgewicht in einer wasserarmen Mischung kennt. Kennt man umgekehrt das Solvatisierungsgleichgewicht in einer alkoholarmen Mischung, kann man einen ganz analogen Weg einschlagen, da man den Bruttoverteilungskoeffizienten auch mit dem Produkt der Solvatisierungsgleichgewichtskonstanten in einer alkoholarmen Mischung, multipliziert mit dem wahren Verteilungskoeffizienten für das mit Alkohol solvatisierte Wasserstoffion gleichsetzen kann.

18. Wenn höhere Solvate mit mehreren Molekülen Lösungsmittel und gemischte Solvate, die beide Lösungsmittel enthalten, vorliegen,

wird die Rechnung komplizierter, als in dem bis jetzt betrachteten Fall; man kann aber prinzipiell auf dem gleichen Wege vorgehen.

Wir wollen ein Ion M^+ betrachten und annehmen, dass es mit den beiden Lösungsmitteln A und B Solvate von den Formen M^+, pA, qB bildet, worin p und q verschiedene Werte (von Null an aufwärts) haben können.

Wir haben dann:

$$[M]_L = \sum_{p,q} [M^+,\ pA,\ qB]_L, \tag{37}$$

$[M]_L$ bedeutet wie gewöhnlich die Totalkonzentration des Ions M in einer Mischung, L, von A und B. Das Massenwirkungsgesetz gibt uns:

$$[M^+,\ pA,\ qB]_L = [M^+]_L \cdot \Pi_A^p \cdot \Pi_B^q \cdot K_{p,q} \frac{V_L(M^+)}{V_L(M^+,\ pA,\ qB)}, \tag{38}$$

worin $K_{p,q}$ die Gleichgewichtskonstante für den Prozess

$$M^+ + pA + qB = M^+,\ pA,\ qB$$

ist.

Wir haben nun für den Bruttoverteilungskoeffizienten $V^L(M)$ zwischen L und der Dampfphase:

$$V^L(M) = \frac{[M]_L}{[M^+]} = V^L(M^+) \frac{[M]_L}{[M^+]_L} = \sum_{p,q} \Pi_A^p \cdot \Pi_B^q K_{p,q} V^L(M^+, pA, qB), \tag{39}$$

$[M^+]$ (ohne Index) bedeutet die Konzentration von M^+ in der Dampfphase, die im Gleichgewicht mit der Lösung ist, $V^L(M^+, pA, qB)$ den Verteilungskoeffizienten zwischen L und der Dampfphase für das Molekül M^+, pA, qB.

Besteht L aus reinem A, so erhält man

$$V^A(M) = \sum_p K_{p,o} V^A(M^+,\ pA); \tag{40}$$

aus (39) und (40) ergibt sich:

$$V_A^L(M) = \frac{V^L(M)}{V^A(M)} = \frac{\sum_{p,q} \Pi_A^p \cdot \Pi_B^q \cdot K_{p,q} \cdot V^L(M^+,\ pA,\ qB)}{\sum_p K_{p,o} V^A(M^+,\ pA)}. \tag{41}$$

Wendet man diese Gleichung auf $L = B$ an, bekommt man:

$$V_A^B(M) = \frac{\sum_q K_{o,q} V^B(M^+,\ qB)}{\sum_p K_{p,o} V^A(M^+,\ pA)}. \tag{42}$$

Nach (38) gilt in Mischungen, die arm an B sind ($L = A$):

$$K_{o,q} = \frac{[M^+, qB]_A}{[M^+]_A \Pi_B^q} \cdot \frac{V_A(M^+, qB)}{V_A(M^+)}, \tag{43}$$

$$K_{p,o} = \frac{[M^+, pA]_A}{[M^+]_A} \cdot \frac{V_A(M^+, pA)}{V_A(M^+)}. \tag{44}$$

Führt man diese Ausdrücke in (42) ein und erinnert sich, dass

$$\sum_p [M^+, pA]_A = [M]_A, \tag{45}$$

indem die B-Komponente in verschwindend kleiner Menge anwesend ist, bekommt man:

$$V_A^B(M) = \sum_q V_A^B(M^+, qB) \frac{[M^+, qB]_A}{[M]_A \Pi_B^q}. \tag{46}$$

Wenn man nun

$$\frac{[M^+, qB]_A}{[M]_A \Pi_B^q} = K_q \tag{47}$$

setzt, so bekommt man schliesslich:

$$V_A^B(M) = \sum_q V_A^B(M^+, qB) \cdot K_q. \tag{48}$$

K_q bedeutet hierin eine Gleichgewichtskonstante, die angibt, mit welcher Kraft die Komponente B die Komponente A in B-armen Mischungen unter Bildung von B-haltigen Solvaten verdrängt.

Wie man leicht sehen kann, ist (35) eine spezielle Form von (48).

Wenn die beiden Komponenten ungefähr gleich grosses Bestreben haben, mit M^+ Solvate zu bilden, wird ΣK_q annähernd 1 und infolge von (48) kann man deshalb den Bruttoverteilungskoeffizienten $V_A^B(M)$ als eine Art Mittelwert der wahren Verteilungskoeffizienten für die solvatisierten Ionen auffassen. Die Solvatisierung hat deshalb keinen grossen Einfluss auf den Bruttoverteilungskoeffizienten.

Diese Tatsache ist von einer gewissen praktischen Bedeutung. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass das Wasserstoffion in Wasser und in Alkohol mit mehreren Molekülen Lösungsmittel verbunden ist. Wahrscheinlich aber besteht allein für das zuerst aufgenommene Wassermolekül ein bedeutender Unterschied in der Bindungsfestigkeit von Wasser und Alkohol. Dadurch erklärt sich, dass nur die Solvatisierung mit dem ersten Molekül Wasser einen wesentlichen Einfluss auf den Bruttoverteilungskoeffizienten ausübt.

IV. Vergleich mit der Erfahrung.

19. Wir haben im vorhergehenden den Bruttoverteilungsexponenten eines Ions in drei Teile zerlegt. Der eine Teil, den wir P_e nennen, rührt von dem elektrischen Feld der Ionenladung her, der zweite Teil P_u von anderen Molekülkräften und der dritte Teil P_s von der Solvatisierung. Wir schreiben deshalb für den Bruttoverteilungsexponenten eines Ions:

$$P^1_{2\,(\text{Ion})} = P_e + P_u + P_s. \tag{49}$$

Für wenig solvatisierte Ionen hat das Glied P_s nur geringe Grösse. Ebenso darf man vielleicht annehmen, dass das Glied P_u für kleine Ionen klein ist. In diesem Falle wird der Verteilungsexponent in der Hauptsache also nur durch das elektrische Glied P_e bestimmt.

Für dieses Glied gilt:

$$P_e = \frac{\varepsilon^2}{2rkT}\left(\frac{1}{D_2} - \frac{1}{D_1}\right)\log e. \tag{50}$$

Sind die Medien 1 und 2 Wasser und Alkohol, so wird

$$P_e = \frac{3{\cdot}15}{r}, \tag{51}$$

r ist der Radius des Ions in Ångström-Einheiten gemessen.

Man sieht leicht, dass die r-Werte, die man in (51) einsetzen muss, um zu den experimentell gefundenen Verteilungsexponenten zu kommen, von der richtigen Grössenordnung sind.

20. Für das Kaliumion und das Chlorion kann man mit gutem Recht den Solvatisierungseinfluss (das Glied P_s) ausser acht lassen. Das Glied P_u muss von ähnlicher Grösse wie der Verteilungsexponent des Argons sein, da die Elektronenschalen von sowohl Kaliumion wie Chlorion argonähnlich sind. Da wir indessen den Verteilungsexponenten des Argons zwischen Wasser und Alkohol noch nicht kennen, müssen wir für P_u vorläufig annehmen, dass es ungefähr null ist.

Aus röntgenometrischer Untersuchung des Kristallgitters von Kaliumchlorid wissen wir, dass der Abstand zwischen dem Kalium- und Chlorion in diesem 3·14 Å beträgt. Als Mittelwert für die Radien dieser Ionen kann man daher 1·57 Å annehmen. Mit diesem Wert von r wird nach Formel (51) $P_e = 2{\cdot}0$, also kleiner als die experimentell gefundenen Werte, die 4·1 und 2·5 waren (siehe Tabelle 8).

21. Für das Wasserstoffion ist nach Tabelle 8 der Bruttoverteilungskoeffizient 2·5. Nach Formel (36) berechnet sich hieraus der wahre Verteilungsexponent für das hydratisierte Wasserstoffion H^+, H_2O zu 0·5. Nehmen wir an, dass P_u für das hydratisierte Wasser-

stoffion verschwindend klein ist, eine Annahme, die in diesem Falle wegen der Ähnlichkeit zwischen dem Ion und den Molekülen der Lösungsmittel wohl begründet erscheint, erhält man für das elektrische Glied im Verteilungsexponenten (P_e) 0·5. Dies entspricht nach Gleichung (51) einem Ionenradius von 6·3 Å, ein Wert, der zwar in der Grössenordnung stimmt, aber sicher zu gross ist.

22. Da die Differenz $\Delta \log K$ zwischen den Stärkeexponenten einer schwachen Säure in Alkohol und in Wasser durch

$$\Delta \log K = P^W_{A\,(H)} + P^W_{A\,(\text{Anion})} - P^W_{A\,(\text{Säuremolekül})}{}^{1)} \qquad (52)$$

bestimmt ist, haben wir:

$$\Delta \log K = 2{\cdot}5 + P_e + P_u - P^W_{A\,(\text{Säuremolekül})}. \qquad (53)$$

P_e und P_u ist der elektrische bzw. unelektrische Teil des Verteilungsexponenten des Säureanions. Die eventuelle Solvatisierung des Anions wollen wir ausser acht lassen. Wir dürfen annehmen, dass P_u annähernd gleich $P^W_{A\,(\text{Säuremolekül})}$ ist, da der Unterschied zwischen dem Säuremolekül und dem entladenen Anion nur das kleine Wasserstoffatom ist. Damit erhalten wir:

$$\Delta \log K = 2{\cdot}5 + P_e. \qquad (54)$$

Für Benzoesäure ist $\Delta \log K = 5{\cdot}9$, P_e also 3·4, was einem effektiven Radius des Säureions von 1·0 Å.E. entspricht. Bei den bis jetzt untersuchten Karbonsäuren variiert $\Delta \log K$ von 5·5 bis 6·1, entsprechend einer Variation in r von 1·05 bis 0·88 Å.E. Bei Pikrinsäure und p-Nitrophenol ist $\Delta \log K$ 3·6 bzw. 3·8, P_e ihrer Anionen also etwa 1·2 und r etwa 2·5 Å.E. Der grössere effektive Radius bei den Phenolationen deutet darauf hin, dass die Ladung in diesen Ionen nicht so weit aussen sitzt, als in den Karbonsäureionen.

23. Bei den Anionen der Karbonsäuren ist der elektrische Teil (P_e) des Verteilungsexponenten immer etwa 3·5. Der totale Wert des Verteilungsexponenten variiert dagegen in recht weiten Grenzen. Bei den vier in Tabelle 8 angeführten Anionen der höheren Fettsäuren sind die Verteilungsexponenten negativ, was bedeutet, dass diese Anionen leichter in Alkohol als in Wasser löslich sind. Für diese Ionen muss das Glied P_u stark negativ sein. Für das Lauration berechnet sich dieses Glied zu $-3{\cdot}5 - 2{\cdot}4 = -5{\cdot}9$, für das Stearation zu $-7{\cdot}5$. Diese Werte können als ein Ausdruck für die Kraft betrachtet werden, womit der Paraffinteil in diesen Ionen das Wasser zu meiden versucht. Die Ionenladung wirkt wohl in Richtung einer grösseren Lös-

1) Larsson, Diss. S. 52.

lichkeit in Wasser als in Alkohol, aber die Wirkung der Ionenladung wird mehr als aufgehoben durch die wasserscheuenden Eigenschaften des sonst paraffinähnlichen Moleküls.

Es ist natürlich, dass ein Ion, dessen beide Enden sich gegen Wasser so ungleich verhalten, bestrebt ist, sich in der Wasseroberfläche zu orientieren, und zwar so, dass der Paraffinteil nach aussen zu liegen kommt, während sich der Karboxylteil einwärts gegen das Wasser richtet. Es ist auch zu erwarten, dass diese Ionen eine Tendenz haben werden, in wässeriger Lösung Mizellen zu bilden, die die Paraffinteile im Innern haben, während sich die Karboxylteile nach aussen gegen das Wasser richten. Das Vermögen der Seifen zu schäumen, sowie deren kolloidalen Eigenschaften könnten vielleicht annähernd gemessen werden durch den Unterschied zwischen dem Verteilungsexponenten für deren Karboxylteil (P_e) und deren Paraffinteil ($P - P_e$).

24. Bis jetzt haben wir Ionen mit nur einer Ladung betrachtet. Schon für diese scheint die Ladung, obwohl sie nur aus einem einzigen Elementarquantum besteht, einen so überwiegenden Einfluss auf den Verteilungsexponenten zwischen Wasser und Alkohol zu haben, dass sie bewirkt, dass alle kleineren Ionen in Wasser mehr löslich sind als in Alkohol.

Für mehrwertige Ionen ist der elektrische Teil des Verteilungsexponenten eines Ions zwischen Wasser und Alkohol:

$$P_e = \frac{z^2 \varepsilon^2}{2\,r\,k\,T}\left(\frac{1}{D_2} - \frac{1}{D_1}\right) \log e \quad (z = \text{Wertigkeit der Ionen}). \qquad (55)$$

Das elektrische Glied im Verteilungsexponenten eines Ions wird also viel grösser, wenn das Ion mehrwertig ist. Das äussert sich in der Weise, dass die Löslichkeit weit mehr vermindert wird, wenn man von Wasser zu Alkohol übergeht, bei Salzen mehrwertiger Ionen, als bei Salzen, die nur einwertige Ionen enthalten. Dies stimmt mit der Tatsache überein, dass es schwierig ist, Salze mit mehrwertigen Ionen zu finden, die eine einigermassen messbare Löslichkeit in Alkohol besitzen. Je höher geladen ein Ion ist, desto mehr hydrophil (wasserliebend) wird es im allgemeinen sein.

V. Anwendung der Ionenverteilungskoeffizienten.

25. Die Kenntnis der Grösse der Ionenverteilungskoeffizienten kann auf mancherlei Art ausgenutzt werden. Man kann mit ihrer Hilfe die Löslichkeit von Salzen in anderen Medien berechnen, sofern man sie in einem Medium kennt. Ebenso kann man die elektromotorische

Kraft eines Elements in verschiedenen Lösungsmitteln berechnen, wenn die elektromotorische Kraft in einem Lösungsmittel bekannt ist.

Besonderes Interesse beansprucht die Beziehung zwischen dem Verteilungskoeffizienten und den Phasengrenzpotentialen.

Zwischen zwei nicht miteinander mischbaren Phasen, die Ionen im Verteilungsgleichgewicht haben, muss ein Phasengrenzpotential bestehen, sofern die anwesenden positiven und negativen Ionen nicht den gleichen Verteilungskoeffizienten haben. Wie Nernst[1]) gezeigt hat, ist dieses Phasengrenzpotential durch die Verteilungskoeffizienten der Ionen bestimmt und kann durch folgende Formel ausgedrückt werden:

$$\Pi_F = 0{\cdot}0591 \cdot \frac{P_{(K)} - P_{(A)}}{2}, \tag{56}$$

worin Π_F Phasengrenzpotential, $P_{(K)}$ Verteilungsexponent des Kations und $P_{(A)}$ der des Anions ist.

Wenn der Elektrolyt nicht im Verteilungsgleichgewicht zwischen den beiden Phasen ist, diffundiert er von der einen Phase zur anderen. Hierdurch entsteht, wie Abel[2]) entwickelt hat, ein Diffusionspotential auf den beiden Seiten der Grenzfläche. Wir können annehmen, dass sich an der Phasengrenzfläche ein Verteilungsgleichgewicht und ein Phasengrenzpotential, das nach (56) bestimmt ist, einstellt. Zu diesem Phasengrenzpotential addieren sich nun Diffusionspotentiale (Π_D), die durch die Ionenkonzentrationen und die Wanderungsgeschwindigkeiten bestimmt sind. Das gesamte Potential (Π) an der Berührungsfläche wird so:

$$\Pi = \Pi_F + \Pi_D. \tag{57}$$

Für das Potential zwischen zwei Phasen, die miteinander mischbar sind, z. B. eine alkoholische und eine wässerige Lösung, dürfen wir annehmen, dass man bei Anwendung derselben Formel einen angenäherten Wert erhält.

26. Wir wollen mit dieser Theorie nun untersuchen, ob man, wie es Larsson in seiner Dissertation getan hat, das Potential zwischen einer gesättigten wässerigen Kaliumchloridlösung und einer verdünnten Elektrolytlösung in Alkohol gleich Null setzen darf.

Angenommen, das Potential an der Grenzfläche

Gesättigte wässerige KCl-Lösung | Elektrolyt in Alkohol

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **9**, 137 (1892). Über neuere Arbeiten siehe L. Michaelis und A. Fujita, Zeitschr. f. physik. Chemie **110**, 266 (1924).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **56**, 613 (1906).

sei x. Wenn wir für dieses Grenzflächenpotential korrigieren, wird nach (3) der Verteilungsexponent der Kationen um $\frac{x}{0{\cdot}0591}$ erhöht, der der Anionen um denselben Betrag erniedrigt. Der Verteilungsexponent des Kaliumions wird dadurch $4{\cdot}1 + x : 0{\cdot}0591$, der des Chlorions $2{\cdot}5 - x : 0{\cdot}0591$.

Nach (56) und (57) erhalten wir:

$$x = 0{\cdot}0591 \cdot \frac{\left(4{\cdot}1 + \frac{x}{0{\cdot}0591}\right) - \left(2{\cdot}5 - \frac{x}{0{\cdot}0591}\right)}{2} + \Pi_D \qquad (58)$$

und damit

$$0 = 0{\cdot}047 + \Pi_D. \qquad (59)$$

Wie man sieht, fällt x aus der Gleichung heraus. Wir können uns also auf diesem Wege keine Vorstellung von der Grösse des Potentials x verschaffen. Ebenso können wir nichts über die absolute Grösse der Verteilungsexponenten aussagen. Möglicherweise ist der Verteilungsexponent des Kaliumions grösser (oder kleiner) als 4·1. In diesem Falle werden dann alle Verteilungsexponenten der Kationen um denselben Betrag grösser (oder kleiner), als die in Tabelle 8 angegebenen, während alle Verteilungsexponenten der Anionen um den gleichen Betrag kleiner (oder grösser) werden.

Nach (59) müssen wir annehmen, dass zwischen einer verdünnten Elektrolytlösung in Alkohol und einer gesättigten wässerigen Kaliumchloridlösung Diffusionspotentiale von der Grösse 47 Millivolt bestehen. Es ist zu erwarten, dass diese Diffusionspotentiale von der Natur der verdünnten alkoholischen Lösung ziemlich unabhängig sind. Dafür spricht teils der Umstand, dass das Kaliumchlorid der in überwiegender Menge anwesende Elektrolyt ist, teils einige Messungen aus Larssons Dissertation (S. 45 bis 46). Für dieses Potential von 47 Millivolt haben wir bis jetzt die in Tabelle 8 angeführten Verteilungsexponenten nicht korrigiert, da wir selbst dadurch nicht deren absoluten Werte erhalten. Gewisse Betrachtungen über die Radien des Kalium- und Chlorions deuten darauf hin, dass die in Tabelle 8 angeführten Verteilungsexponenten ziemlich richtig sein müssen, und somit auch die Annahme Larssons, dass das Potential an der Grenzfläche gesättigte wässerige Kaliumchloridlösung und Alkohollösung null ist, annäherungsweise stimmt. In diesem Zusammenhange kann man auch auf die Arbeiten von Baur und Wild[1]) hinweisen, nach denen die Phasengrenz-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **103**, 1 (1922).

potentiale zwischen Kaliumchloridlösungen in Wasser und in organischen Medien klein sind.

27. Wenn sich die Temperatur eines Mediums ändert, können wir annehmen, dass wir ein neues Medium vor uns haben. Wir können z. B. von dem Verteilungskoeffizienten zwischen Wasser von 25° und Wasser von 35° reden. Das sind solche thermische Verteilungskoeffizienten, die Soret bestimmt hat. Er hatte die Salzlösung in einer Röhre, deren eines Ende bei einer höheren Temperatur gehalten wurde als das andere. Nachdem Gleichgewicht eingetreten war, analysierte er die Lösungen in den beiden Enden. Van 't Hoff[1]) fand, dass Sorets Resultate sich nicht allein durch die Veränderung des osmotischen Druckes erklären lassen. Nach dem Vorhergehenden sollte sich auch die Veränderung der Dielektrizitätskonstanten des Wassers geltend machen. Wir fanden indessen, dass auch die Berücksichtigung des Temperaturkoeffizienten der Dielektrizitätskonstante nicht ausreichend ist, um den Soreteffekt zu erklären.

28. Wegen der verschiedenen Verteilungskoeffizienten der Ionen zwischen kaltem und warmem Wasser und deren verschiedenen Wanderungsgeschwindigkeiten müssen zwischen zwei Lösungen von verschiedener Temperatur thermoelektrische Kräfte entstehen, wie sie von Nernst[2]) und Schülern untersucht worden sind. Sowohl in Sorets Phänomen als auch in den thermoelektrischen Kräften innerhalb einer verschieden temperierten Lösung haben wir somit interessante experimentelle Möglichkeiten, um die Verteilungskoeffizienten der Ionen zu studieren.

Zusammenfassung.

1. Es werden Zahlenwerte der Verteilungskoeffizienten von 23 Ionen zwischen Wasser und Äthylalkohol bestimmt.

2. Die angegebenen Zahlenwerte (P) sind die dekadischen Logarithmen der Verteilungskoeffizienten (V). Für diese Logarithmen wird der Name Verteilungsexponent angewandt.

3. Die Verteilungsexponenten P setzen sich zusammen aus einem elektrischen Glied P_e, herrührend von der Ionenladung ($z\varepsilon$), einem zweiten Glied P_u, herrührend von anderen Molekülkräften und aus einem dritten Glied P_s, herrührend von der verschiedenen Solvatation in den zwei Lösungsmitteln:

$$P = P_e + P_u + P_s.$$

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **1**, 487, (1887).

[2]) W. Duane, Wied. Ann. **65**, 374 (1898); Podszus, Ann. d. Physik (4) **27**, 859 (1908); Nernst, Theoretische Chemie, 11. bis 15. Aufl., S. 877 bis 878, Enke, Stuttgart 1926.

4. Für das elektrische Glied kann man setzen:

$$P_e = \frac{z^2 \varepsilon^2}{2\,r\,k\,T}\left(\frac{1}{D_A} - \frac{1}{D_{H_2O}}\right)\log e.$$

(r = Ionenradius, D_A und D_{H_2O} Dielektrizitätskonstanten von Alkohol und Wasser.)

Für das Glied P_u der anderen Molekülkräfte kann man den Verteilungsexponenten eines ähnlichen, aber neutralen Moleküls setzen.

Für das Solvatisierungsglied P_s kann man den dekadischen Logarithmus der Konstante des Solvatisierungsgleichgewichts in Lösungsmittelmischungen setzen.

5. Diese Theorie wird einem vorläufigen Vergleich mit der Erfahrung unterworfen.

6. Es wird auf die Bedeutung der Verteilungsexponenten der Ionen für die Phasengrenzpotentiale, für das Soretsche Phänomen und für die thermoelektrischen Kräfte in Elektrolytlösungen hingewiesen.

Kopenhagen und Lund, April 1927.

Über das Nachleuchten des aktiven Stickstoffs.

Von

K. F. Bonhoeffer und G. Kaminsky.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physik. Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.)

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 8. 4. 27.)

Dass gereinigter Stickstoff, durch den man bei niedrigem Druck eine kondensierte elektrische Entladung schickt, gelb nachleuchtet, wurde zuerst von E. P. Lewis[1]) beobachtet. Er untersuchte das Spektrum dieser gelben Leuchterscheinung und fand, dass sie aus drei Banden im Rot, Gelb und Grün besteht, die mit drei Banden des Stickstoffspektrums übereinzustimmen schienen. Fowler und Strutt[2]) führten den exakten Nachweis, dass jene drei Bandengruppen zu der ersten positiven Stickstoffgruppe gehören, von deren gewöhnlichem Aussehen sie sich durch abnorme Intensitätsverteilung unterscheiden. Strutt[3]) hat die gelbe Lumineszenz zum Gegenstand systematischer Untersuchungen gemacht und damit den Grund für alle späteren Arbeiten gelegt. Von ihm rührt auch die Bezeichnung „aktiver Stickstoff" her, die seine erhöhte chemische Reaktionsfähigkeit kennzeichnen soll.

Über die Natur des Nachleuchtens sind im Laufe der Zeit die verschiedensten Vermutungen geäussert worden. Die hier mitgeteilten Versuche sollten zur Klärung einiger diesbezüglicher Fragen dienen[4]).

---

[1]) Ann. d. Physik **2**, 459 (1900); Physik. Zeitschr. **5**, 546 (1904); Phys. Rev. **18**, 125 (1904).

[2]) Proc. Roy. Soc. London A. **85**, 377 (1911).

[3]) Proc. Roy. Soc. London A. **85**, 219 (1911); **86** 56, 105, 262 (1912); **87**, 179 (1912); **88**, 539 (1913); **89**, 187 (1913); **91**, 120, 303 (1915); **92**, 438 (1916); **93**, 254 (1917); **102**, 453 (1923), Lord Raleigh.

[4]) Über die wesentlichsten Ergebnisse wurde bereits auf der Bunsenversammlung 1926 (Zeitsch. f. Elektrochemie) berichtet.

I. Die Notwendigkeit der Verunreinigungen.

Zunächst schien es uns wesentlich, sicherzustellen, ob reiner Stickstoff nachleuchtet, oder ob Verunreinigungen dabei notwendig sind[1]. Unsere Versuche mit einer neuen Reinigungsmethode[2] ergaben, dass das Nachleuchten an die Gegenwart minimaler Mengen fremder Gase gebunden ist. In bezug auf die günstige Wirkung gewisser Gase wie auch hinsichtlich der optimalen Menge des zugesetzten Gases ist unser Ergebnis in Einklang mit den letzten Angaben Strutts[3] über diesen Gegenstand. Indessen legt Strutt besonderen Nachdruck darauf, dass er auch bei reinstem Stickstoff einen Rest von Nachleuchten beobachtet habe; die Verunreinigungen seien nicht notwendig, sondern sie wirkten nur begünstigend auf die Entstehung des Nachleuchtens ein. Bei unseren Versuchen ist ein solcher Rest nicht nachweisbar gewesen.

Die Versuchsanordnung lehnte sich an die von Strutt an. Das Entladungsrohr war 17 cm lang und 3 cm weit. Die Platinelektroden (Hohlzylinder) befanden sich in der Achse des Rohres angeordnet. Die Drahtzuführungen zu den Elektroden waren in ein Glasrohr eingeschmolzen, so dass das Entladungsrohr bei Dauerbetrieb durch Eintauchen in eine Wasserwanne gekühlt werden konnte. Zur Erregung der kondensierten Entladung diente ein Induktor, der primär mit 50 periodischem Wechselstrom gespeist wurde, mit einer parallel geschalteten Leydener-Flaschen-Batterie zu drei Flaschen von je 2500 cm Kapazität. Die Funkenstrecke befand sich zwischen Entladungsrohr und Induktor. Als Pumpe wurde ein Volmer-Aggregat mit Wasserstrahl-Vorvakuum verwendet, zur Druckregulierung ein Metallnadelhahn und zur Druckablesung ein Manometer nach Mac Leod. Quecksilber- und Hahnfettdämpfe wurden vor dem Entladungsrohr und vor der Pumpe in einem U-Rohr mit flüssiger Luft ausgefroren. Die lineare Strömungsgeschwindigkeit, mit der das leuchtende Gas aus der Entladung fortgesaugt wurde, betrug etwa 2·5 m pro Sekunde bei 3 mm Gasdruck.

---

1) Vgl. E. P. Lewis, loc. cit.; K. v. Mosengeil, Ann. d. Physik **20**, 833 (1906); R. J. Strutt, Proc. Roy. Soc. **85**, 220 (1912); Physik. Zeitschr. **14**, 215 (1913); F. Comte, Physik. Zeitschr. **14**, 74 (1913); A. König und Elöd, Physik. Zeitschr. **14**, 165 (1913); Chem. Ber. **47**, 523 (1913); A. König, Zeitschr. f. Elektrochemie **21**, 278 (1915); und besonders E. Tiede und E. Domcke, Chem. Ber. **46**, 340, 4095 (1913); **47**, 420 (1914); H. B. Baker und R. J. Strutt, Chem. Ber. **47**, 801, 1049 (1914); Baker, Tiede, trutt und Domcke, Nature **93**, 478 (1914); J. de Kowalski, Compt. rend. **158**, 625 (1914); R. J. Strutt, Proc. Roy. Soc. **91**, 303 (1915).

2) H. Kautsky und H. Thiele, Zeitschr. f. anorg. Chemie **152**, 342 (1926).

3) R. J. Strutt, Proc. Roy. Soc. A. **91**, 303 (1915).

Bombenstickstoff, der für Dauerbetrieb bei strömendem Gas am geeignetsten ist, enthält als Verunreinigungen etwa 0·6% O_2, etwa ebensoviel Argon und Spuren von H_2O, CO_2 und Kohlenwasserstoffen (Fettdämpfen)[1]. Nach längeren Vorversuchen erwies sich die Reinigungsmethode von Kautsky und Thiele[2]) am geeignetsten: Der Bombenstickstoff wird unter Druck durch eine poröse Tonzelle gepresst und dadurch in äusserst kleine Bläschen aufgeteilt, die eine etwa 1 m dicke Schicht von alkalischer Hydrosulfitlösung (etwa 36%ig) durchlaufen. Der Sauerstoff wird nach der Gleichung

$$Na_2S_2O_4 + H_2O + O_2 = NaHSO_3 + NaHSO_4$$

absorbiert, CO_2 durch die Kalilauge. Die H_2O-, H_2S-, sowie SO_2-Dämpfe der Hydrosulfitlösung werden durch Ausfrieren mit flüssiger Luft entfernt. Schliesslich streicht der gereinigte Stickstoff zur Sicherheit noch über entgaste Kohle und über Phosphorpentoxyd. Als Reinheitskriterium verwendeten Kautsky und Thiele Leuchtbakterien, die wie Harvey[3]) zeigte, im Wasserstoffstrom noch auf Sauerstoffspuren von 0·0007% durch Aufleuchten reagieren.

Eine weitere Fehlerquelle besteht in den okkludierten Gasresten des Elektrodenmaterials. *Al*-Bleche, die wir zunächst anstelle der stark zerstäubenden *Pt*-Drahtelektroden verwendeten, gaben auch nach längerem Erhitzen noch Gasreste ab, so dass das Nachleuchten wohl geschwächt wurde, aber nie völlig zum Verschwinden zu bringen war. Erst bei Verwendung von *Pt*-Blechen, die durch starke kondensierte Entladungen bei sehr kleinem Gasdruck zwecks Reinigung zur Rotglut gebracht wurden und damit auch zugleich das Entladungsrohr ausheizten, gelang es, das Nachleuchten vollkommen zum Verschwinden zu bringen.

Wurden nunmehr dem Stickstoffstrom durch eine Kapillare definierte Mengen gewisser verunreinigender Gase zugesetzt, so liess sich das Nachleuchten beliebig reproduzieren. Seine Intensität ist vor allem abhängig von der Konzentration des zugesetzten Gases. Die günstigste Wirkung der Zusätze liegt bei einem Betrage von etwa 1‰.

Für die folgenden Versuche wurden als aktivierende Zusätze aus der Anzahl der von Strutt untersuchten Gase drei verschiedene Typen ausgewählt: O_2, CH_4, H_2S.

Der Sauerstoff wurde einer Stahlbombe entnommen; der Schwefel-

[1]) Siehe z. B. Ullmann, Enzoklopädie d. techn. Chemie, Bd. 11, S. 4 ff.
[2]) Loc. cit.
[3]) Naturw. **12**, 165 (1924).

wasserstoff im Kippapparat aus Schwefelcalcium und verdünnter Salzsäure entwickelt. Das Methan entstammte einer rumänischen Erdgasbombe und erwies sich als nahezu reines CH_4, denn gasanalytisch war mit Kalilauge (CO_2), alkalischer Hydrosulfitlösung (O_2) und mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung (CO) keine merkliche Absorption festzustellen. Ein Vergleich der drei Zusatzgase auf ihre aktivierende Wirkung hin — beobachtet wurde die Intensität des Nachleuchtens — zeigte, dass der Aktivierungsgrad in der Reihenfolge $H_2S - CH_4 - O_2$ abnimmt in Übereinstimmung mit den Angaben von Strutt. Die maximale Aktivierung erfolgte mit

	H_2S	CH_4	O_2
bei etwa	0·4‰	1‰	2·3‰

Beimischung; beim Sauerstoff erwiesen sich 0·3‰ Beimischung als unzureichend, und etwa 16‰ zeigten auslöschende Wirkung.

Die genannten Zahlen beziehen sich auf Stickstoffdrucke zwischen 2 und 4 mm Hg; bei höheren Drucken sind sie nicht mehr gültig. Pirani[1]) beobachtete bei hohen Drucken ein blaues Nachleuchten, dessen Auftreten ebenfalls von beigemischten Verunreinigungen abhängt; die Konzentration jener Zusatzgase war erheblich kleiner (etwa 10^{-2} ‰). Es ist aber sehr fraglich, ob es sich hier um dasselbe Phänomen handelt wie bei dem gelben Nachleuchten, zumal auch die Anregungsbedingungen ganz verschieden sind.

Die Wirkungsweise der Wände.

Bei der näheren Untersuchung der Wirkung der Verunreinigungen ergab sich, dass Wandeffekte dabei von ausschlaggebender Bedeutung sind. Die Glaswände und vor allen Dingen die Elektroden beladen sich mit den verunreinigenden Gasen und geben so Anlass zur Aktivierung, die noch lange anhält, nachdem der absichtliche Zusatz der Fremdgase unterbrochen worden ist. Auch durch längeres Abpumpen auf Hochvakuum ist man nicht imstande die Verunreinigungen zu entfernen. Dieses Festhaften erfolgt erst, sobald eine Entladung durch das Gasgemisch geschickt worden ist; ein blosses Durchspülen des Entladungsrohres mit dem verunreinigten Stickstoff reicht nicht aus, um nachher bei Entladungen in reinem Stickstoff ein merkliches Nachleuchten zu erzeugen. Dagegen kann man durch passende Anordnung zweier Entladungsrohre zeigen, dass ein Durchspülen mit nachleuchtendem aktivem Gase schon hinreichend ist.

[1]) M. Pirani und E. Lax, Wiss. Veröffentl. a. d. Siemenskonzern **2**, 203 (1922); Referat: Chem. Zentralbl. **1923**, I, 17.

Diese Erscheinung, dass die in der Entladung geschaffenen Bruchstücke der Moleküle stärker von den Wänden adsorbiert werden als die betreffenden Moleküle selbst, ist nichts anderes als der bekannte clean-up-Effekt[1], bei dem sich Entladungsröhren selbsttätig durch fortgesetzten Stromdurchgang evakuieren. Wie bei diesen Erscheinungen ein wesentlicher Teil auf Adsorption der Gase an dem zerstäubten Kathodenmetall zurückzuführen ist, so zeigten auch unsere Versuche, dass bei stark zerstäubtem Platin auf keinerlei Weise die Entladungsrohre von den Verunreinigungen zu befreien waren.

Trotz gleicher Erregungsbedingungen werden häufig bei längerer Versuchsdauer Änderungen in der Stärke des Nachleuchtens wahrgenommen. Diese rühren von der ungleichmässigen Gasabgabe der Elektroden und der Wände her; insbesondere solange deren Temperatur sich durch die Entladung noch ändert, ist das Nachleuchten inkonstant. Ist die Konzentration der Verunreinigung stationär geworden, so ist die Konstanz vollkommen.

II. Reaktionsmechanismus des Nachleuchtens.

Durch die Analyse des Spektrums des Nachleuchtens von Fowler und Strutt[2] ist als Träger der Lumineszenz das neutrale Stickstoffmolekül erkannt worden. Die Frage nach der Natur des Nachleuchtens ist also nicht eine Frage nach dem Träger, sondern nach der Art des Prozesses, der das Stickstoffmolekül zum Leuchten bringt. Es sind hier zwei im Prinzip verschiedene Vorstellungen entwickelt worden.

Die eine Auffassung nimmt an, dass die Anregung irgendwie innerhalb der Entladung zustande kommt. Das Molekül muss dann in diesem Zustand, von dem aus es strahlt, eine sehr lange Lebensdauer besitzen. Die Ausführungen von Saha und Sur[3], Birge[4], Rideal und Willey[5] haben eine solche Auffassung zur Voraussetzung und bezeichnen jenen Zustand als „metastabil“[6].

Die zweite Möglichkeit — und diese wird hier vertreten — ist die, dass die Anregung des Stickstoffmoleküls erst ausserhalb der Ent-

---

[1] Langmuir, Journ. Amer. Chem. Soc. **34**, 1310 (1910); Campbell, Phil. Mag. **40**, 585 (1920); **41**, 685 (1921); **42** 227 (1921). Zusammenfassender Bericht Pietsch, Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften **5**, 213 (1926).

[2] Loc. cit.

[3] Phil. Mag. **48**, 421 (1924).

[4] Nature **114**, 642 (1924).

[5] Nature **117**, 381 (1926); Journ. Chem. Soc. London, Juli 1926, S. 1804.

[6] Mit metastabil wird im allgemeinen dagegen ein Zustand bezeichnet, bei dem Strahlung verboten ist. In einer späteren Notiz hat Birge sich dem Standpunkt, den Frl. Sponer vertritt, genähert.

ladung erfolgt: Es werden irgendwelche energiereichen Produkte gebildet, die nicht stabil sind, und die bei der Entaktivierung ihre Energie auf ein Stickstoffmolekül übertragen. Der Anregungszustand kann dann die normale Lebensdauer haben. Wir nennen dies hier der Kürze halber eine Anregung nach Art einer Chemilumineszenz[1]).

Die erste Auffassung führt zu der natürlichen Konsequenz, dass die ausgestrahlte Intensität proportional mit der Konzentration des aktiven Produktes, d. h. monomolekular, erfolgt. Wie weiter unten ausgeführt wird, ist sie aber bimolekular; ebenso sprechen spektroskopische Gründe, die H. Sponer[2]) angeführt hat, gegen eine solche Auffassung.

Bei dem anderen Standpunkt wird man sich zunächst fragen, welche Rolle die Verunreinigungen bei dem chemilumineszenten Prozess spielen. Um dies zu klären, haben wir die Intensitätsverteilung im Nachleuchtspektrum bei verschiedenen Verunreinigungen untersucht.

1. Die Rolle der Verunreinigungen.

Falls bei den verschiedenen Zusatzgasen chemisch verschiedene instabile energiereiche Verbindungen auftreten würden, so sollte man in dem Bandenspektrum des Nachleuchtens, das infolge des nahen Beieinanderliegens der Schwingungsterme schon geringe Energiedifferenzen anzeigt[3]), eine verschiedene Intensitätsverteilung innerhalb der Bandengruppen erwarten. Unsere Versuche haben das Gegenteil ergeben; das charakteristische Spektrum des Nachleuchtens erweist sich bei der Aktivierung mit O_2, CH_4 und H_2S als identisch. (Bei der Aktivierung mit Cl_2 ist allerdings von Strutt eine veränderte Färbung des Nachleuchtens beobachtet worden. Es ist aber zu bedenken, dass mit Chlorzusatz erst bei sehr hoher Cl_2-Konzentration ein Nachleuchten zu erzielen ist, so dass hier die Chlormoleküle Gelegenheit haben, auf die strahlenden N_2-Moleküle einzuwirken.)

Die Aufnahmen wurden mit einem Glas-Hilger-Spektrographen auf Ilford-Panchromat-Platten gemacht.

Aus diesem Ergebnis ist zu schliessen, dass der anregende Prozess bei den drei Zusatzgasen derselbe sein muss; mithin findet die anregende Reaktion ausschliesslich zwischen N-Atomen oder Partikeln, die aus ihnen aufgebaut sind, statt. Von Ionen kann man nach den Versuchen Strutts[4]) und Kichlus[5]) absehen.

[1]) F. Haber und W. Zisch, Zeitschr. f. Physik **9**, 302 (1922).
[2]) Zeitschr. f. Physik **34**, 622 (1925).
[3]) Einem Schwingungsquant entsprechen etwa 4370 cal.
[4]) Proc. Roy. Soc. **86**, 60 (1911); **87**, 182 (1912).
[5]) Proc. Indian. Assoc. Calcutta Vol. IX, Part. IV, 287 (1926).

Hierzu passt die Vorstellung Strutts[1]), wonach die Verunreinigungen lediglich die Rolle eines Katalysators spielen bei der Erzeugung des aktiven Stickstoffs. Ob sie die Bildung des aktiven Produktes begünstigen, oder ob sie nur die spontane Entaktivierung hemmen, wie es Sponer[2]) und Franck[3]) in Analogie zum aktiven Wasserstoff annehmen, darüber kann man aus den Experimenten keinen Aufschluss gewinnen[4]).

2. Die Abhängigkeit der Nachleuchtintensität von der Konzentration bei konstantem Gesamtdruck.

Dass die Reaktion, welche das Nachleuchten anregt, zweiter Ordnung ist, hatte schon Strutt[5]) vermutet. Er wies nach, dass bei Kompression des nachleuchtenden Gases das Abklingen der Leuchterscheinung schneller erfolgt, und schloss daraus, dass die Reaktion höherer Ordnung sei. Als einfachsten Fall nahm er Bimolekularität an. Da bei diesem Versuch Gesamtdruck des Stickstoffs und Partialdruck des aktiven Materials gleichzeitig erhöht werden, ist dieser Schluss nicht zwingend. Den Versuch, den zeitlichen Abfall der Leuchtintensität quantitativ zu verfolgen, unternahm er nicht, da er zeigen konnte, dass dieser durch Wandeffekte wesentlich bestimmt wird[6]). Dagegen hat von Angerer[7]) solche Messungen ausgeführt, die auf einen bimolekularen Verlauf hindeuteten. Wieviel dabei an der Wand und wieviel im Gasraum vor sich geht, blieb unentschieden. Dass die Wandreaktion wesentlich bimolekular verläuft, kann man den Mitteilungen von König[8]) entnehmen, der den Intensitätsabfall von strömendem aktivem Stickstoff in Röhren ermittelte.

Streng genommen messen alle diese Methoden die Reaktionsordnung der Entaktivierung, nicht aber die des Prozesses, welcher das

[1]) Proc. Roy. Soc. **91**, 303 (1915).

[2]) Loc. cit.

[3]) J. Franck und P. Jordan, Anregung von Quantensprüngen durch Stösse, Berlin 1926, S. 259 und 272.

[4]) Herr Prof. E. Warburg hat uns freundlicherweise darauf aufmerksam gemacht, dass seine Erfahrungen über den leuchtenden elektrischen Wind — vorausgesetzt, dass dieser mit dem aktiven Stickstoff identisch ist — gegen eine Wandvergiftung durch die Verunreinigungen sprechen.

[5]) Proc. Roy. Soc. **86**, 262 (1911).

[6]) Danach ist es nicht möglich, zwei Glaskugeln zu finden, in denen das Nachleuchten gleich schnell abklingt.

[7]) Physik. Zeitschr. **22**, 97 (1921).

[8]) Diskussionsbemerkung zum Vortrag in der Bunsengesellschaft 1926; Zeitschr. f. Elektrochemie **32**, 537 (1926).

Nachleuchten erzeugt. Beide brauchen von vornherein nicht als identisch angenommen werden.

Um von Wandeinflüssen unabhängig zu sein, nahmen wir den Ausweg zu einer anderen Methode. Strömender nachleuchtender Stickstoff wurde in bekannter Menge mit indifferentem Stickstoff vermischt und die durch die Verdünnung entstehende Lichtschwächung photometriert (Fig. 1).

Der leuchtende Stickstoff strömte durch ein 10 mm weites U-Rohr, dessen einem Schenkel bei A definierte Mengen gereinigten Stickstoffs zugesetzt wurden. Bei X wurde mit schwarzem Papier von jedem Schenkel eine Stelle ausgeblendet und die beiden so erhaltenen Vierecke photographisch auf ihre Intensität hin verglichen. Infolge der Verdün-

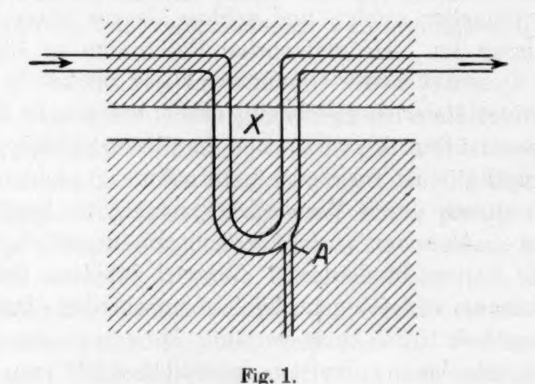


Fig. 1.

nung mit inertem Stickstoff muss also in einem Schenkel die Intensität geschwächt werden und zwar — wenn wir zunächst einmal eine bimolekulare Reaktion annehmen — proportional dem Quadrat der jeweiligen Konzentration des aktiven Stickstoffs. Der geringen Lichtstärke wegen wurde das Nachleuchten ohne spektrale Zerlegung[1]) photographiert.

Die so erhaltenen Schwärzungen wurden mit einem Kochschen Registrierphotometer gemessen und auf eine Schwärzungskurve bezogen, deren Verlauf wir auf derselben Platte durch Intensitätsmarken festlegten. Diese Vergleichsmarken wurden durch definierte Abblen-

[1]) Die Zulässigkeit dieses Verfahrens ergibt sich aus dem Folgenden; gegen ein eventuelles Auftreten der β- und γ-Gruppen des Nachleuchtens schützten wir uns durch ein Gelbfilter.

dung einer konstanten monochromatischen Lichtquelle (Glühlampe mit Lifafiltern) im Verhältnis 1 : 2·2 : 4·6 : 7·3 hergestellt[1]).

Entsprechend der Intensitätsverteilung des Nachleuchtens nach Fowler und Strutt[2]):

	Wellenlänge Å. E.	Relative Intensität
Rot	6323	2
	6253	5
	6185	1
Gelb	5855	4
	5804	10
	5755	8
Grün	5442	1
	5407	5
	5372	5
	5044	1
	5031	2

benutzten wir folgende Filter:

rotes Filter 610—740 $\mu\mu$
gelbes „ 550—590 „
grünes „ 500—560 „

Es ergab sich, dass die Gestalt der Schwärzungskurve in dem untersuchten Gebiet nicht wesentlich abhängig von der Wellenlänge war. In der Tat erhielten wir für das Intensitätsverhältnis des zu photometrierenden Nachleuchtens befriedigend übereinstimmende Werte, gleichviel ob wir uns auf das gelb, rot oder grün gefilterte Licht bezogen (siehe Tabelle 1).

Tabelle 1.

Konzentration des aktiven Stickstoffs (in willkürlichen Einheiten)		Intensitätverhältnis des Nachleuchtens	
vor der Verdünnung	nach	mit rotem Filter	mit grünem Filter
1·40 :	1	2·04 : 1	1·80 : 1
1·69 :	1	2·85 : 1	2·65 : 1
2·08 :	1	4·31 : 1	4·00 : 1

[1]) Herr B. Josephy stellte uns freundlichst seine Eichkurven dieser Blenden, die er photometrisch aufgenommen hatte, zur Verfügung.

[2]) Loc. cit.

Wenn man zu nah an den beiden Seiten der Einmündungsstelle A die Photometrierung vornimmt, erhält man Störungen durch die Diffusion des Gases. Es ist daher erforderlich, so weit von A wegzugehen, dass die gemessenen Intensitätsverhältnisse unabhängig vom Abstand werden. Man hat dann eine Korrektur anzubringen wegen des Intensitätsabfalls, der bereits ohne Verdünnung erfolgt (vgl. 1 : 1 in Tabelle 2). In der dritten Kolumne sind die so korrigierten Werte eingetragen. Ihre Übereinstimmung mit den bimolekular berechneten Werten ist teilweise besser als man in Anbetracht der Fehlerquellen (Photometrierung, Korrekturfaktor, Messgenauigkeit der Drucke) erwarten sollte.

Tabelle 2.

Konzentration des aktiven Stickstoffs (in willkürlichen Einheiten) vor | nach der Verdünnung	Intensitätsverhältnis des Nachleuchtens: gefunden (mit gelbem Filter)	korrigiert	bimolekular berechnet
1 : 1	1·39 : 1	(1 : 1)	1 : 1
1·08 : 1	1·58 : 1	1·19 : 1	1·17 : 1
1·76 : 1	3·46 : 1	3·07 : 1	3·09 : 1
1·98 : 1	4·27 : 1	3·88 : 1	3·91 : 1
1 : 1	1·30 : 1	(1 : 1)	1 : 1
1·46 : 1	2·45 : 1	2·15 : 1	2·13 : 1
1·53 : 1	2·95 : 1	2·65 : 1	2·34 : 1
1·94 : 1	3·85 : 1	3·55 : 1	3·78 : 1

3. Abhängigkeit der Nachleuchtintensität vom Druck bei konstanten Anregungsbedingungen.

Nachdem so die quadratische Abhängigkeit der Leuchtintensität von der Konzentration des aktiven Produktes sichergestellt ist, liegt es natürlich nahe, in dem Nachleuchten die Rekombination von N-Atomen zu sehen. Diese Ansicht wurde von Strutt vermutungsweise geäussert. Sie gewinnt sehr an Wahrscheinlichkeit durch die Tatsache, dass die Rekombinationswärme der Stickstoffatome, die sich mit dieser Vorstellung aus dem Spektrum des Nachleuchtens ableitet[1]), mit derjenigen übereinstimmt, die sich aus dem Bandenspektrum des Stickstoffmoleküls[2]) extrapolieren lässt. Weiterhin findet sie eine Stütze in zahlreichen Analogien des aktiven Stickstoffs mit dem aktiven Wasserstoff, bei dem

[1]) H. Sponer, loc. cit.

[2]) R. T. Birge und H. Sponer, Phys. Rev. 28, 259 (1926).

begründeterweise die Existenz freier Atome angenommen wird. Diese Analogien haben uns zu unseren Versuchen über aktiven Stickstoff veranlasst. Unabhängig von uns hat H. Sponer[1]) auf sie hingewiesen. Falls der aktive Stickstoff aus freien Atomen besteht, so war die Möglichkeit gegeben, die Theorie der Molekülbildung durch Dreierstoss, die zur Erklärung der langen Lebensdauer der Wasserstoffatome herangezogen war[2]), hier direkt zu prüfen.

Als drittes Molekül, an dem die Rekombination der Stickstoffatome stattfinden könnte, kommt hier nur eine gewöhnliche N_2-Molekel in Frage. Man kann sich das so vorstellen, dass diese zum Leuchten angeregt wird entsprechend der Gleichung $N + N + N_2 = (N_2) + N_2$.

Diese Möglichkeit trägt offenbar der oben gefundenen quadratischen Abhängigkeit des Nachleuchtens bei konstantem Gesamtdruck Rechnung. Betrachtet man nun die Druckabhängigkeit des Nachleuchtens, so führt die Dreierstosshypothese zu folgenden Überlegungen. Bei einer gegebenen konstanten Menge von N-Atomen ist die Zahl der Dreierstösse zwischen zwei N-Atomen und einem N_2-Molekül der Anzahl der vorhandenen N_2-Molekeln, an denen jene rekombinieren können, proportional. Es wird also die Intensität des Nachleuchtens (d. h. die Lichtmenge pro Sekunde) proportional mit dem N_2-Partialdruck ansteigen und damit die Abklingungsdauer entsprechend abnehmen. Der Intensitätszunahme wirkt die Auslöschung durch Stösse zweiter Art entgegen, d. h. die angeregte Molekel kommt eventuell gar nicht erst zur Strahlung, sondern sie gibt ihre Energie beim Zusammenstoss mit einem normalen N_2-Molekül in der Weise ab, dass beide mit erhöhter Energie auseinanderfliegen. Dass diese Auslöschung höchstens die Intensitätszunahme gerade kompensieren, niemals jedoch sie überwiegen kann, sieht man auf folgende Weise ein.

Ist die Zahl der Anregungsprozesse in der Sekunde gleich a, so gilt bei dem Stickstoffdruck p $a = k \cdot p$ (k Proportionalitätskonstante). Davon wird durch Stösse zweiter Art der Bruchteil $\frac{\tau}{T+\tau}$ [3]) vernichtet, wobei τ die Lebensdauer des angeregten Zustandes und T die Stosszeit (d. h. die mittlere Zeit zwischen zwei vernichtenden Zusammenstössen) bezeichnet. Von den Anregungsprozessen wird also nur der Bruchteil $1 - \frac{\tau}{T+\tau}$

---

[1]) Loc. cit.

[2]) K. F. Bonhoeffer, Zeitschr. f. physik. Chemie **113**, 199 (1924).

[3]) Wegen der Ableitung dieses Ausdrucks vgl. z. B. O. Stern und M. Volmer, Physik. Zeitschr. **20**, 183 (1919), sowie L. A. Turner, Phys. Rev. **23**, 464 (1924).

zur Ausstrahlung kommen, so dass sich für die Lichtintensität L (das ist die pro Sekunde ausgestrahlte Zahl der Lichtquanten) der Wert $L = a\left(1 - \frac{\tau}{T+\tau}\right) = k \cdot p\left(1 - \frac{\tau}{T+\tau}\right)$ ergibt. Er lässt sich weiter vereinfachen zu $L = k \cdot p\left(1 - \frac{p}{\alpha + p}\right) = k \cdot p \frac{\alpha}{\alpha + p}$ wobei $\alpha = \frac{T \cdot p}{\tau}$ konstant ist, da der kinetischen Gastheorie zufolge $T \cdot p$ konstant ist. Um zu sehen, wie sich L mit wachsendem p ändert, bildet man den Differentialquotienten $\frac{dL}{dp} = k\left(\frac{\alpha}{\alpha + p}\right)^2$. Dieser ist also immer positiv; d. h. bei beliebiger Annahme über die auslöschende Wirkung von N_2 nimmt die Lichtstärke mit wachsendem Druck zu. Es ist also bei N_2-Zusatz eine Intensitätserhöhung zu erwarten.

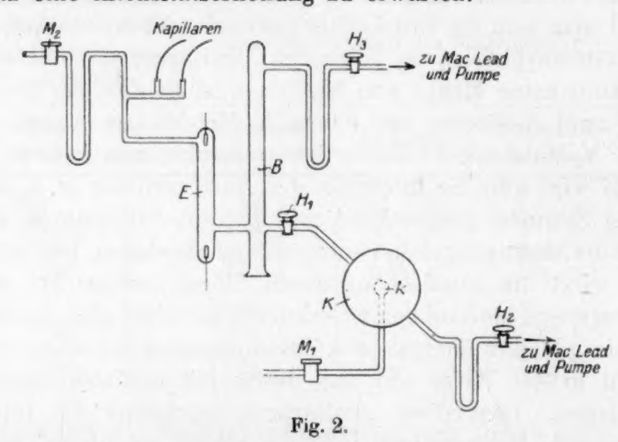


Fig. 2.

Bei dieser Überlegung ist die Abhängigkeit der Leuchtintensität von der Menge der Stickstoffmoleküle bei konstanter Anzahl freier Atome in Betracht gezogen. Es kommt also bei den Versuchsbedingungen darauf an, eine konstante Zahl freier Atome bei verschiedenen Drucken zu erzeugen. Das lässt sich aber unmittelbar nicht bewerkstelligen, da sich bei verschiedenen Drucken die Entladungsbedingungen unkontrollierbar ändern. Insofern bleibt als einziger Weg das in der Entladung aktivierte Gas nachträglich durch Zusatz von indifferentem N_2 auf höheren Druck zu bringen. Dabei muss Kompression, d. h. gleichzeitige Erhöhung des Partialdruckes des „aktiven Produktes“ vermieden werden. Dies geschieht auf folgendem Weg (Fig. 2).

Der gereinigte Stickstoff strömt durch das Entladungsrohr E zum Beobachtungsrohr B und zur Pumpe. Durch den Glashahn H_1 kann

die Kugel K mit dem Beobachtungsrohr B verbunden werden. In ihre Mitte führt ein Glasrohr, das — einem Hinweiss Strutts[1]) folgend — in einer mehrfach durchlöcherten Kugel k endigt, um den durch das Metallventil M_1 zugesetzten Stickstoff gleichmässig in der Kugel zu verteilen, so dass lokale Kompressionen des leuchtenden Gases vermieden werden.

Zunächst wurde die Kugel K bei geschlossenem Hahn H_1 evakuiert und danach H_2 gesperrt. Strömte jetzt (mit H_2S) aktivierter Stickstoff konstant von E nach B zur Pumpe, so wurde beim Drehen von H_1 ein Stoss des leuchtenden Gases in K hineingesaugt und dort abgesperrt. Gibt man nun zu dem nachleuchtenden Volumen durch Aufdrehen von M_1 gereinigten Stickstoff hinzu, so tritt statt der von der Dreierstosstheorie erwarteten Verstärkung der Leuchtintensität Schwächung ein. Dies beweist, dass der wesentliche Teil des Leuchtens nicht durch eine Dreierstosskombination freier Atome an Stickstoffmolekülen verursacht wird.

Gleichzeitig wird beobachtet, dass die Abklingungsgeschwindigkeit mit wachsendem Druck grösser wird und damit ein experimentelles Resultat von Rudy[2]) bestätigt. Ein Beispiel für solche Messungen liefert die folgende Tabelle.

Abklingungs-dauer t in Sekunden	Druck in Millimeter Hg	Abklingungs-dauer t in Sekunden	Druck in Millimeter Hg
12·5	0·7	5	7
12·5	0·7	4·5	14
12·5	0·7	4	17
9	2·5	3·5	19
6	3·5	2	28
6	7		

Diese erhöhte Abklingungsgeschwindigkeit hat aber unmittelbar nichts zu tun mit dem Effekt der Auslöschung durch Stösse zweiter Art, mit welchem er von Rudy in Zusammenhang gebracht worden ist. Dieser Effekt kann wohl die Intensität herabsetzen, nicht aber ihre Abnahme mit der Zeit erhöhen.

4. Versuche über eine eventuelle Lichtabsorption des nachleuchtenden Gases.

Die Untersuchung der Absorption des Nachleuchtens zeigte kein Resultat; es traten weder Absorptionslinien (metastabile Atome?) noch Absorptionsbanden auf. Als kontinuierliche Lichtquelle vom Ultraviolett

[1]) Proc. Roy. Soc. **86**, 266 (1912).
[2]) Phys. Rev. **27**, 110 (1926).

bis ins Sichtbare bedienten wir uns des hochfrequenten Unterwasserfunkens, wie ihn Henry[1]) und Stuecklen[2]) gebraucht haben. Die Aufnahmen wurden mit einem mittleren Quarz-Hilger-Spektrographen gemacht und die Platten wegen der bei 2300 Å einsetzenden Absorption der Gelatine nach Duclaux und Jantet[3]) mit Maschinenöl sensibilisiert, das vor dem Entwickeln mit Aceton entfernt wurde. Die Aufnahmen wurden bei 30 cm und 100 cm absorbierender Schicht gemacht.

5. Emission der anregenden Entladung im Ultraviolett.

Die oben erwähnten Analogien im Verhalten des aktiven Stickstoffs mit dem aktiven Wasserstoff legten es nahe, noch das Spektrum der anregenden Entladung zu untersuchen. Die Aufnahmen wurden mit einem lichtstarken Steinheil-Quarzspektrographen in der Weise gemacht, dass zunächst die nicht nachleuchtende Entladung in reinstem Stickstoff exponiert wurde und zum Vergleich darunter die nachleuchtende, nachdem Verunreinigung zur Aktivierung zugesetzt worden war. Photographiert wurde senkrecht zur Entladungsbahn durch ein angeschmolzenes Rohr mit Quarzfenster. Es ergab sich kein Unterschied zwischen dem Emissionsspektrum der nicht nachleuchtenden Entladung und der nachleuchtenden; das Auftreten von neuen Linien ist im letzteren Fall nicht nachzuweisen. In diesem Punkt besteht also keine Analogie zum Verhalten des aktiven Wasserstoffs, wo der Zusatz wirksamer Verunreinigungen ein Hervortreten des Atomspektrums gegenüber dem Molekülspektrum zur Folge hat.

Bemerkungen zur Natur des Nachleuchtens.

Aus den vorliegenden Versuchen kann man unter Hinzunahme der in anderen Arbeiten niedergelegten Erfahrungen mit Sicherheit schliessen, dass beim Nachleuchten des aktiven Stickstoffs irgendein Prozess zwischen elektrisch neutralen Bestandteilen, die nur aus Stickstoffatomen aufgebaut sind, die Stickstoffmoleküle in bimolekularer Reaktion nach Art einer Chemilumineszenz zum Leuchten anregt. Diese Bestandteile rühren aus der Entladung her.

Am nächsten liegt die Vermutung, dass sie mit den freien Stickstoffatomen identisch sind. Gegen diese Auffassung sind von Willey

---

[1]) Physik. Zeitschr. **14**, 516 (1913); Proc. Roy. Soc. A **105**, 668 (1924).

[2]) Zeitschr. f. Physik **30**, 24 (1924).

[3]) Journ. d. Phys. et le Radium (6) **2**, 156 (1921).

und Rideal[1]) Einwendungen gemacht worden. Diese Autoren fanden durch kalorimetrische Bestimmungen einen Energiegehalt von nur 43000 cal. ∼ 2 Volt für den aktiven Stickstoff. Diese Zahl steht im Widerspruch zu dem Energiebetrag, der sich aus der spektralen Anregung berechnet, und lässt sich unserer Meinung nach nicht durch die Annahme lösen, dass bei der optischen Anregung durch Energieakkumulierung der nahezu 6fache Betrag zustande käme[2]). Es scheint uns daher, dass entweder die von Willey und Rideal verwandte chemische Konzentrationsbestimmung wegen Ausbildung von Reaktionsketten ungeeignet ist (und diese Annahme liegt nach den Erfahrungen beim aktiven Wasserstoff sehr nahe — zumal wenn die hier vertretene Auffassung von dem höheren Energieinhalt zu Recht besteht) oder, dass der aktive Stickstoff überhaupt nicht einheitlich ist, d. h., dass für den Energiegehalt, der kalorimetrisch ermittelt wurde, wohl ein entsprechender Träger in dem aus der Entladung abziehenden Gas vorhanden ist, dass dieser aber mit dem Zustandekommen des Nachleuchtens nichts zu tun hat.

Dagegen scheint uns tatsächlich aus dem negativen Ausfall des Dreierstossversuchs eine Schwierigkeit für die Atomauffassung zu entstehen. Man wird für Rekombinationen, die nicht unter Ausstrahlung eines kontinuierlichen Spektrums vor sich gehen, nur ungern von der Dreierstosshypothese Abstand nehmen. Würde aber in irgendeinem Spektralgebiet gleichzeitig Ausstrahlung eines Kontinuums stattfinden, so würde dabei im allgemeinen ein Teil der Rekombinationsenergie ausgestrahlt werden und nur der Rest für die Anregung eines Stickstoffmoleküls übrig bleiben. Die Berechenbarkeit der Dissoziationswärme des Stickstoffs würde dann hinfällig und damit der Atomauffassung eine wesentliche Stütze genommen. Im Hinblick darauf und auf die mangelnde Analogie zu dem aktiven Wasserstoff, wie sie an einigen Stellen zum Ausdruck kommt, möchten wir die provisorische Natur der Atomauffassung besonders betonen. Man wird mit der Möglichkeit rechnen müssen, dass andere bimolekulare Prozesse die Anregung des Stickstoffmoleküls bewirken können — insbesondere, wenn sich die von Fräulein Sponer[3]) vermutete Existenz von metastabilen 8 Voltmolekülen bestätigen würde. Zur Einführung neuer hypothetischer Körper wie N_3 liegt jedenfalls keine direkte Veranlassung vor.

Das vorliegende Material ist zur Entscheidung dieser Fragen sicher

[1]) Loc. cit.

[2]) Siehe auch E. B. Ludlam und L. H. Easson, Nature. **118**, 590 (1926).

[3]) Zeitschr. f. Physik **41**, 611 (1927).

noch nicht reif. Weitere Absorptionsversuche könnten vielleicht Klärung bringen. Hier ist der Versuch gemacht, mit Gebilden, deren Existenz schon bekannt ist, die Erscheinungen zu deuten.

Zusammenfassung.

1. Mit einer neuen Reinigungsmethode nach Kautsky und Thiele wird gezeigt, dass reiner Stickstoff nicht nachleuchtet, und dass seine Fähigkeit, nachzuleuchten, an die Gegenwart minimaler Verunreinigung von etwa 1‰ Fremdgas gebunden ist.

2. Die charakteristischen Spektren des Nachleuchtens (α-Banden) erweisen sich bei der Aktivierung mit verschiedenen Fremdgasen als identisch; daraus wird geschlossen, dass die Verunreinigungen an der das Nachleuchten anregenden chemilumineszenten Reaktion keinen Teil haben.

3. Es wird gezeigt, dass die homogene Gasreaktion, die das Leuchten anregt, bimolekular verläuft.

4. Die noch bleibende Möglichkeit, dass diese Reaktion im Dreierstoss erfolgt, wird durch Experimente widerlegt.

5. Im ultravioletten (bis 2100 Å) und sichtbaren Gebiet des Spektrums zeigt das nachleuchtende Gas keine merkliche Absorption.

6. Im Gegensatz zum aktiven Wasserstoff haben (in demselben spektralen Bereiche) die Verunreinigungen keinen wesentlichen Einfluss auf das Intensitätsverhältnis von Molekülspektrum zu Atomspektrum.

Über Zinkblende-Wurtzitgitter und Ionengitter.

Von

G. v. Hevesy.

(Eingegangen am 19. 4. 27.)

Auf Grund von Intensitätsmessungen an den Reflexionen von Kristallgittern suchte man in verschiedenen Fällen die Anzahl der Elektronen in den Gitterbausteinen zu berechnen und daraus auf das Vorliegen von geladenen oder ungeladenen Gitterbausteinen zu schliessen. In einzelnen Fällen, wie in dem des *AlN*[1]), des *BeO*[2]), des *ScN*, *TiC*, *ZrC*[3]) usw., sprachen die Reflexionsintensitäten für das Vorliegen eines Atomgitters. Um den Zusammenhang, wie er sich zwischen dem Gittertypus und dem Bau der sie aufbauenden Atome äussert, deuten zu können, wurde ferner die Annahme gemacht, dass alle Stoffe, die im Diamant- und Wurtzitgitter kristallisieren, nicht nur in bezug auf die tetraedrische Lagerung der Atome, sondern auch in bezug auf den Bindungscharakter mit dem Diamanten verwandt sind[4]). Es sollten nach dieser Anschauung die Gitter des *BN*, *BeO*, *SiC*, *AlN*, *AlP*, *CdS*, *MgTe*, *ZnS*, *CdSe*, *CdTe*, *ZnSe*, *CuCl*, *CuBr*, *CuJ*, *AgJ* usw., die alle in Wurtzit-Zinkblende-Diamantstrukturen kristallisieren, aus diamantähnlich verknüpften Atomen aufgebaut sein.

Durch das Vorliegen einer verschiedenen Art von Bausteinen könnte die Tatsache gedeutet werden, dass z. B. die Kristalle mit Natriumchloridtypus nicht kommensurabel sind mit Kristallen der Wurtzit-Zinkblendegruppe; die scheinbare Grösse (Wirkungssphäre) desselben Ions (Atoms), wie z. B. der des *Ag*, ist eben in den im Kochsalztyp kristallisierenden Verbindungen eine andere als in den in der Wurtzit-Zinkblendestruktur kristallisierenden[5]). Den grossen Unterschied in

---

[1]) Ott, Zeitschr. f. Physik **22**, 201 (1924).

[2]) Zachariasen, Norsk geologisk Tidsskrift **8**, 189 (1925); Zeitschr. f. physik. Chemie **123**, 134 (1926); Physik. Zeitschr. **40**, 637 (1926); Claassen, Zeitschr. f. physik. Chemie **124**, 139 (1926).

[3]) van Arkel, Zeitschr. f. physik. Chemie **123**, 134 (1926).

[4]) Grimm und Sommerfeld, Zeitschr. f. Physik **36**, 36 (1926); Niessen, Physik. Zeitschr. **27**, 299 (1926); Huggins, Physik. Rev. **27**, 286 (1926); vgl. ferner Grimms Beitrag zum Handbuch der Physik Bd. **24**, S. 545.

[5]) V. M. Goldschmidt, Geochemische Verteilungsesetze VII (1926).

der Natur der Bausteine in den zwei Arten von Gittertypen zeigt ferner der Unterschied in der Abstufung der Partikelabstände beim Vergleich von Reihen zunehmender Valenzzahlen. Der Partikelabstand z. B. in der Reihe *CuBr—ZnSe—GaAs* (Wurtzitstruktur) ist nahezu derselbe, während in der Reihe *NaF—MgO* (Natriumchloridstruktur) eine beträchtliche Kontraktion der Abstände sich vollzieht[1]).

In seinem Beitrag VIII zu den Geochemischen Verteilungsgesetzen der Elemente hat V. M. Goldschmidt die Frage aufgeworfen, wie weit man die erwähnten Unterschiede im Verhalten der Natriumchloridstrukturen und Zinkblendestrukturen auf Grund der Annahme vom Vorliegen von Ionengittern und Atomgittern erklären kann. Wir finden in dieser Abhandlung eine grosse Reihe von Argumenten sowohl für wie gegen diese Anschauung aufgezählt auf Grund des umfassenden Materials über Struktur und Eigenschaften zahlreicher Verbindungen, welche die Untersuchungen im Osloer Mineralogischen Institut erbracht haben, sowie auf Grund von Material, das in verschiedenen anderen Instituten gesammelt worden ist.

Die wichtigsten Argumente, die für das Vorliegen von ungeladenen Bausteinen im Wurtzitgitter sprechen, haben wir bereits aufgezählt. Wir wollen anschliessend an die Zusammenstellung von Goldschmidt jetzt die wichtigsten Gegenargumente aufzählen:

Aus Intensitätsdaten der Röntgenreflexionen lässt sich keine Entscheidung bringen[2]). Die Wellenlänge und Intensität der Reststrahlen zeigt sich nicht wesentlich verschieden, wenn *NaCl*-Struktur oder Wurtzitstruktur vorliegt. Chemische Substitutionen wirken in derselben Weise auf die Partikelabstände in Natriumchloridstrukturen wie in Wurtzitstrukturen.

Ferner erwähnt Goldschmidt als Argument gegen die prinzipielle Verschiedenheit der Bausteine im *NaCl*-Gitter und Wurtzitgitter, dass die Bindekräfte im Kristall, welche in der Härte zum Ausdruck gelangen[3]), in beiden Arten von Kristallen meistens nicht sehr wesensverschieden sind.

---

[1]) V. M. Goldschmidt, loc. cit. und insbesondere Geochemische Verteilungsgesetze VIII, S. 77 (1927); Zachariasen, loc. cit.

[2]) Aminoff, Zeitschr. f. Kristallogr. **63**, 175 (1926); van Arkel, Zeitschr. f. Physik **37**, 672 (1926).

[3]) Über Gesetzmässigkeiten zwischen der chemischen Zusammensetzung und der Härte vgl. Reis und Zimmermann, Zeitschr. f. physik. Chemie **102**, 298 (1922); Friedrich, Fortschritte der chem. Physik und physik. Chemie **18**, Heft 12 (1926); Goldschmidt, Geochemische Verteilungsgesetze VIII (1927).

Der Zweck der vorliegenden Mitteilung ist, die Aufmerksamkeit darauf zu lenken, dass Erfahrungen, die beim Studium der Elektrizitätsleitung in Kristallen und in deren Schmelzen gewonnen worden sind, zur Klärung der Frage, ob Gitter mit geladenen oder ungeladenen Gitterbausteinen vorliegen, mit herangezogen werden können. Es gibt ja kaum eine Erscheinung, bei welcher sich das Vorhandensein geladener Teilchen so unmittelbar äussert wie bei der elektrolytischen Leitung.

Die Leitfähigkeit des Kristalls und die Natur der Gitterbausteine.

Sind die Bausteine des Kristallgitters geladene Teilchen, so wird sich das in einer elektrolytischen Leitfähigkeit des Kristalls äussern. Die Leitfähigkeit kann jedoch trotz des ausschliesslichen Vorliegens geladener Gitterpunkte ausserordentlich klein bleiben. Dies wird namentlich in solchen Gittern der Fall sein, für die der Begriff des Moleküls seinen strengen Sinn verloren hat, z. B. in einem ideal aufgebauten Natriumchlorid-Kristall. In diesem hochsymmetrischen Gebilde werden die Ionen stets an dieselben Gitterpunkte gefesselt bleiben. Ein solcher idealer Kristall wird nur bei tiefen Temperaturen existenzfähig sein; je stärker nämlich die Wärmeschwingungen werden, desto mehr entfernen wir uns vom Falle des idealen Kristallgrossmoleküls, günstig ausschwingende Ionen kommen vorübergehend in eine begünstigte Lage, Moleküle werden zumindest vorübergehend angedeutet und ein Platzwechsel wird ermöglicht. Die Auflockerung, welche das Kristallgitter dadurch erfährt, hängt in ausserordentlich hohem Masse vom Aufbau der die Gitter aufbauenden Atome ab. Je kleiner die Elektroaffinität des Anions ist und je schwerer die Ionisation des Kations erfolgt, desto verhängnisvoller wird die temporäre Annäherung von Anion und Kation für die momentane Gitterordnung werden, desto auflockernder wird die Wärmezufuhr aufs Gitter wirken[1]). Entsprechend den ausserordent-

[1]) Hevesy, Zeitschr. f. physik. Chemie **101**, 337 (1922). Die Reihenfolge zunehmender Auflockerung ist, worauf Fajans neuerdings hinwies [Fortschritte der physik. Wissenschaften (russisch) **5**. 294 (1926)], identisch mit der Reihenfolge zunehmender Deformation der Elektronenhüllen, und da die letztere wieder nach ihm mit einer abnehmenden Löslichkeit parallel läuft, muss die Reihenfolge zunehmender Auflockerung und die der abnehmenden Löslichkeit zusammenfallen. Das Gitter des leicht löslichen $AgNO_3$ ist z. B. nur wenig aufgelockert, während das ausserordentlich schwer lösliche Ag_2S sehr weitgehend aufgelockert ist; das schwer lösliche PbF_2 ist stärker aufgelockert als das leichter lösliche $PbCl_2$, wobei es sich hier im Gegensatz zu den Silbersalzen um anionische Leiter handelt. Wie G. C. Schmidt [Ann. d. Physik **80**, 600 (1926)] zeigen konnte, ist ferner ein Parallelismus zwischen dem steigenden Auflockerungsgrad und den sinkenden Minimaltemperaturen vorhanden, bei welchen die Emission von Ionen bei Erwärmung erfolgt.

lichen Unterschieden, welche die Auflockerung der verschiedenen Kristallgitter zeigt, schwankt die messbare Leitfähigkeit der aus Ionen aufgebauten Kristalle innerhalb etwa 17 Zehnerpotenzen. Die Auflockerungsverhältnisse[1]) beherrschen so stark die Grösse der Leitfähigkeit, dass es in den meisten Fällen kaum möglich ist, aus der Grösse der Leitfähigkeit darauf zu schliessen, in welchem Ausmasse geladene Teilchen im Kristall vorliegen. Man kann jedoch den störenden Einfluss der Auflockerungsverhältnisse dadurch eliminieren, dass man statt der

[1]) Von der Überlegung ausgehend, dass jede Störung des Gitteraufbaues, also nicht nur die „reversible" Auflockerung durch Wärmezufuhr, sondern auch eine „irreversible" Auflockerung, die man z. B. durch Ersetzen des Einkristalls durch ein kristallines Aggregat oder andere Gitterstörungen erreicht — da ja an der Oberfläche der Kriställite die Ionen lockerer gebunden sind, sich gewissermassen in einem halb amorphen Zustande befinden und daher hier der Platzwechsel wesentlich häufiger eintritt als in der Mitte des Kristalls —, den Materientransport im festen Elektrolyten fördert, hat der Verfasser [Zeitschr. f. Physik **10**, 80 (1922); **36**, 481 (1926)] die Leitfähigkeit eines $NaNO_3$-Einkristalls (worunter ein Gebilde verstanden wird, das zwar nicht ideal gebaut ist, einem solchen aber wesentlich näher kommt als ein kristallines Aggregat) mit der einer erstarrten Schmelze verglichen und fand die Leitfähigkeit der erstarrten Schmelze wesentlich höher als die des Einkristalls. Dasselbe konnten v. Seelen [Zeitschr. f. Physik **29**, 125 (1924)] im Falle von Kochsalz, sowie Tammann und Veszi [Zeitschr. f. anorg. Chemie **150**, 355 (1926)] bei ihrer eingehenden Untersuchung des Verhaltens verschiedener Verbindungen feststellen. Übrigens liess sich auch bei der Messung der Selbstdiffusionsgeschwindigkeit im Blei, d. h. der Diffusionsgeschwindigkeit von Radioblei in gewöhnlichem Blei [Hevesy und Obrutschewa, Nature **115**, 674 (1925)] feststellen, dass, während in einer erstarrten kristallinen Schmelze in der Nähe des Schmelzpunktes noch eine Selbstdiffusion nachgewiesen werden konnte, was im Falle eines Bleieinkristalls nicht mehr der Fall war. Eine Vergrösserung der Abkühlungsgeschwindigkeit (stärkere Annäherung an den amorphen Zustand!) zeigte sich für die Selbstdiffusionsgeschwindigkeit im festen Blei gleichfalls günstig, dagegen hat eine Dehnung des Bleieinkristalls die Diffusionsgeschwindigkeit nicht merklich beeinflusst. Ein mit dem letzteren analoges Ergebnis fanden Joffé und Zechnowitzer [Zeitschr. f. Physik **115**, 674 (1925)] bei der Überführung eines Kochsalzkristalls in ein kristallines Aggregat durch plastische Deformation. Für das Vorhandensein von Unregelmässigkeiten im Aufbau der Kristalle hat Smekal [Physik. Zeitschr. **26**, 707 (1925); **27**, 837 (1926)] eine grosse Reihe von sehr überzeugenden Argumenten erbracht und auf die Bedeutung von Gitterporen und dergleichen bei einer Reihe von Erscheinungen, darunter auch beim Materietransport in festen Substanzen, hingewiesen. Smekal geht sogar so weit, das Vorhandensein von Gitterporen, also den Faktor, den wir oben als „irreversible" Auflockerung bezeichnet haben, als ein conditio sine qua non eines Materietransports zu betrachten. Vgl. auch die interessanten Betrachtungen von G. C. Schmidt, Ann. d. Physik **75**, 337 (1924) und **80**, 605 (1926), der unter anderem die mit zunehmender Temperatur steigende Auflockerung mit der Bildung von komplexen Ionen in Verbindung bringt. So soll die Auflockerung des AgJ (Kationenleiter) in der Bildung von Ag^+ und $(AgJ_2)^-$ bestehen, wovon nur die ersteren am Stromtransport teilnehmen, wogegen im Falle des $PbCl_2$ (Anionenleiter) die Auflockerung zur Bildung von $(PbCl_2)^+$ und Cl^- führt, von denen allein die letzteren beweglich sind.

Leitfähigkeit des Kristalls die seiner Schmelze betrachtet. Dies wird dadurch ermöglicht, dass der Schmelzpunkt, im Gegensatz zum Siedepunkt, vom Standpunkte der elektrolytischen Dissoziation aus betrachtet, kein besonders ausgezeichneter Punkt ist. Zur Bildung von Natriumchloridmolekülen kommt es beim Verdampfen des Kochsalzes, um ein einfaches Beispiel zu nehmen, bekanntlich dadurch, dass die regelmässige Anordnung der Nachbarionen im Kristall, die eine Vereinigung der entgegengesetzt geladenen Ionen verhindert, im Gaszustand nicht mehr vorhanden ist[1]). Im flüssigen Zustande gelten dagegen im wesentlichen ähnliche Ionisierungsverhältnisse wie im festen Zustand.

Wohl wird die Leitfähigkeit von Schmelzen ausser von der Anzahl der vorhandenen Ionen auch von der Grösse der elektrostatischen Wechselwirkung, von der Zähigkeit der Schmelze usw. abhängen, ferner nehmen beide Ionenarten in der Elektrizitätsleitung durch die Schmelze teil, während, wie von Tubandt und anderen festgestellt wurde, im Kristall praktisch allein die eine Ionenart beweglich ist[2]). Doch wird die Änderung dieser Faktoren die Grössenordnung der Leitfähigkeit der Salzschmelzen kaum beeinflussen, vielmehr wird uns die letztere ein Mass der Grössenordnung der Ionenkonzentration des Kristalls liefern. Besteht die Kochsalzschmelze mit ihrer spezifischen Leitfähigkeit von rund 1 Ohm^{-1} praktisch nur aus Ionen, so werden wir vom $AsCl_3$-Kristall, da die $AsCl_3$-Schmelze nur eine Leitfähigkeit von 10^{-6} Ohm^{-1} aufweist, anzunehmen haben, dass dieser sich so verhält wie wenn er zu einem 10^6 Teil aus Ionen aufgebaut wäre.

Die Leitfähigkeit der Schmelze und die Natur der Gitterbausteine.

Es wurde vom Verfasser[3]) bei einer früheren Gelegenheit darauf hingewiesen, dass wir aus dem Ionisationsgrad der Schmelze auf den

[1]) A. Reis, Zeitschr. f. Physik **1**, 204 und 299 (1920); W. Kossel, Zeitschr. f. Physik **1**, 395 (1920).

[2]) Vgl. die Abhandlung von Tubandt und Mitarbeitern, Zeitschr. f. anorg. Chemie, 1914 bis **1927**; Joffé, Rapports Du Conseil Solvay 1924; Frers, Ber. d. D. Chem. Ges. **60**, 864 (1927). Dass die an der Leitung praktisch nicht teilnehmenden Ionen auch eine, allerdings nur sehr geringe, Beweglichkeit haben, konnte Braune [Zeitschr. f. Elektrochemie **31**, 576 (1925)] im Falle der Ionen des Schwefels und Selens nachweisen. Im Cu_2S, sowie im Cu_2Se ist das bewegliche Ion das Kupferion, es liess sich aber auch ein äusserst langsamer Platzwechsel der Selen- und Schwefelionen nachweisen. Messungen der Selbstdiffusionsgeschwindigkeit von Radiobleiionen in Bleichlorid, die vom Verfasser ausgeführt worden sind, ergaben in Übereinstimmung mit Tubandts Ergebnissen gleichfalls nur eine sehr geringe Beweglichkeit der Bleiionen; die bei einer früheren Gelegenheit in der Nähe des Schmelzpunktes gefundenen grösseren Werte sind vermutlich dem zuzuschreiben, dass die Schmelze nicht völlig erstarrt war.

[3]) Kopenhagener Akad.-Ber. **3**, 13 (1921).

des Kristalls einen Rückschluss ziehen können und dass es auf diese Weise gelingt, den störenden Einfluss der Auflockerungsverhältnisse zu eliminieren, und zum selben Ergebnis gelangten Biltz und Klemm[1]) im Laufe ihrer umfassenden Untersuchungen über die Leitfähigkeit von Salzschmelzen. Tabelle 1 ist aus der oben erwähnten Abhandlung des Verfassers entnommen unter Berücksichtigung neuerer von Biltz mit Klemm und anderen Mitarbeitern ermittelten Werte der Leitfähigkeit von Salzschmelzen, sie enthält Vertreter der verschiedensten Übergangsstufen zwischen dem reinen Ionen- und Atomgitter.

Wie die Leitfähigkeit von Salzschmelzen lehrt, liegen in einer sehr grossen Zahl von Fällen gemischte Gitterbausteine vor, und dieser Tatbestand dürfte in einer Reihe von Fällen mit dazu beitragen, die Kommensurabilität von Gittertypen zu beschränken (vgl. auch S. 401).

Tabelle 1.

Gitteraufbau	Typischer Vertreter
Scheinbar zu 10^{-9} aus Ionen bestehend	$NbCl_5$
" " 10^{-8} " " "	$MoCl_6$
" " 10^{-7} " " "	$AlCl_3$
" " 10^{-6} " " "	$AsCl_3$
" " 10^{-5} " " "	$HgCl_2$
" " 10^{-4} " " "	$HgBr_2$
" " 10^{-3} " " "	$BeCl_2$
" " 10^{-2} " " "	JnJ_3
" " 10^{-1} " " "	YCl_3
„Reines“ Ionengitter.	$NaCl$

Die Änderung, welche der Dissoziationszustand von Kristall und Salzschmelze mit zunehmender Temperatur unter Umständen erleidet[2]), wie auch der Zusammenhang zwischen Leitfähigkeit und Viskosität der Schmelze bilden den Gegenstand ausführlicher Besprechungen in den oben erwähnten Abhandlungen. Da wir uns darauf beschränken, aus der Grössenordnung der Leitfähigkeit der Schmelze auf die Grössen-

---

1) Zeitschr. f. anorg. Chemie **152**, 1289 (1926).

2) Solche Änderungen treten besonders ausgeprägt im Falle des Quecksilberjodids (Hevesy, loc. cit.), Indiumtrichlorids und Indiumtribromids auf deren Leitfähigkeit mit zunehmender Temperatur abnimmt und des Aluminiumchlorids, das in festem Zustande besser leitet als in geschmolzenem (Biltz und Klemm, loc. cit.).

ordnung des Dissoziationszustandes des Kristalls zu schliessen, soll auf diese Verhältnisse hier nicht weiter eingegangen werden[1]).

Im Sinne der neuen Quantentheorie erstreckt sich das Feld des Elektrons bis ins Unendliche. Doch werden wir etwa im Natriumchlorid das elektrische Feld des ursprünglich dem Natriumatom zugehörenden Elektrons praktisch ausschliesslich auf das Chlorion konzentriert denken können, während im anderen extremen Falle, etwa in dem der Salzsäure, das Feld des Elektrons sich sowohl auf das Chloratom wie auf den Wasserstoffkern erstrecken wird. Wenn auch die erstgenannte und noch mehr die letzgenannte Gruppe eine sehr grosse Anzahl von chemischen Substanzen umfasst, man denke an die beträchtliche Zahl von starken Elektrolyten und andererseits an die grosse Zahl organischer Verbindungen, so kommen doch alle möglichen Übergänge[2]) zwischen diesen zwei extremen Fällen vor, wie uns das die Leitfähigkeitsdaten zeigen. Wir haben also Chloride, wie z. B. das Merkurichlorid, wo das Feld des Elektrons wohl das Quecksilberatom weitgehend beeinflusst, doch nicht gänzlich in demselben Ausmasse wie das Chloratom. Formell kann man den Merkurichloridkristall also so auffassen, wie wenn er zu 10^{-5} aus Ionen, sonst aber aus Atomen bestehen würde. In diesem Sinne haben die meisten Körper gemischte Gitter, die sowohl Atome wie Ionen enthalten. Eine andere Ausdrucksweise desselben Tatbestandes ist die: Im Falle extrem heteropolarer Verbindungen durchdringen sich die Atome gar nicht, im Falle typisch homöopolarer Verbindungen ist eine vollständige Durchdringung vorhanden. Im ersten Falle haben die Gitterbausteine eine Ladung und können somit im Felde wandern, im letzten Falle nicht. Doch gibt es Übergänge, Fälle, wo die Durchdringung mehr oder minder vollkommen ist und wo die Teilnahme der Teilchen an der Elektrizitätsleitung eine entsprechend beschränkte ist.

Die Gitterbausteine des Berylliumoxyds.

Wir haben bereits auf S. 402 erwähnt, dass man aus der Intensität der Röntgenreflexionen nicht entscheiden konnte, ob im BeO ein Atomgitter oder ein Ionengitter vorliegt. Wir wollen versuchen, die Entscheidung auf Grund der Leitfähigkeit der BeO-Schmelze zu erbringen, und da die nicht bekannt ist, greifen wir auf die von $BeCl_2$ zurück.

---

[1]) C. G. Schmidt [Ann. d. Physik **80**, 602 (1926)] konnte zeigen, dass auch die Ionenzahl in Salzdämpfen der vom Verfasser berechneten Ionenzahl der Schmelze proportional ist.

[2]) Vgl. K. Fajans, Zeitschr. f. Krist. Bd. **16**, 18 (1925) und Eders Handb. d. wiss. Photograghie 1926.

Nach der Bestimmung von Biltz und Klemm[1]) beträgt die Leitfähigkeit des $BeCl_2$ nur etwa $^1/_{1000}$ der Leitfähigkeit der Kochsalzschmelze. Bereits im Gitter des festen $BeCl_2$ müssen demnach die ungeladenen Gitterpunkte vorherrschen und in noch höherem Masse wird das beim *BeO* der Fall sein, da ja die geringere Elektroaffinität des Sauerstoffatoms oder ihre grössere Polarisierbarkeit die Ionisierung (d. h. die Ausbildung einer starken Asymmetrie der Ladungsverteilung) erschwert. Wir können demnach aus der Leitfähigkeit der Berylliumsalzschmelze das Vorliegen eines Atomgitters im Kristall wahrscheinlich machen, wie es auch aus Goldschmidts Kommensurabilitätsbetrachtungen und Grimm und Sommerfelds Überlegungen über den Bindungscharakter der im Diamant- und Wurtzitgitter kristallisierenden Stoffe folgt, wozu wir noch hinzufügen, dass ein gemischtes Gitter mit starkem Vorherrschen ungeladener Gitterbausteine vorliegt, d. h. das Feld der Valenzelektronen des Berylliumatoms übt seine Wirkung sowohl auf das Beryllium- wie auf das Sauerstoffatom aus, wobei das letztere ganz schwach bevorzugt wird.

Polymorphe Umwandlung und Leitfähigkeit.

Aus der Leitfähigkeit der Schmelze ist der Schluss auf die Natur der Gitterbausteine nur dann zulässig, wenn der Kristall vor dem Schmelzen keine Umwandlung erleidet[2]). Im Gegensatze zum Schmelzvorgange kann der Umwandlungsvorgang eine ganz ausschlaggebende Änderung im Ladungszustand der Gitterbausteine hervorrufen. So wird man aus der vorzüglichen Leitfähigkeit des geschmolzenen Jodsilbers nicht auf das Vorliegen von geladenen Gitterbausteinen im festen β-*AgJ* schliessen dürfen, wohl aber in der bei hoher Temperatur beständigen Modifikation dieses Salzes, im α-*AgJ*[3]). Infolge seiner ausserordentlich hohen Auflockerung, lässt die ausserordentlich hohe elektrolytische Leitfähigkeit des α-*AgJ* (rund 1 Ohm^{-1}) bereits den Schluss auf das weitgehende Vorliegen von Ionen als Gitterbausteine zu. Kühlt man das α-*AgJ* ab, so tritt bei 144·6° die Umwandlung in die β-Modifikation ein und Hand in Hand damit geht eine 4000fache Verminderung der Leitfähigkeit, wie das die folgenden von Tubandt und Lorenz ermittelten[4]) Leitfähigkeitswerte zeigen.

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **152**, 281 (1926).

[2]) Vgl. auch Fussnote 1, S. 406.

[3]) Aminoff, Zeitschr. f. Kristall. **57**, 180 (1922). Wilsey, Phil. Mag. **42**, 262; **46**, 487 (1923). Barth und Lunde, Zeitschr. f. physik. Chemie **122**, 307 (1926). Über eine dritte Kristallart des *AgJ* (Zinkblende-Struktur), die bei gewöhnlicher Temperatur metastabil ist, vgl. Tammann, Kristallisieren und Schmelzen, Leipzig 1903, S. 302; Zeitschr. f. physik. Chemie **75**, 733 (1910).

[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **87**, 513 (1914).

β-AgJ (Wurtzitstruktur).

t in Grad	Elektrolytische Leitfähigkeit in Ohm^{-1} cm^{-1}
125	$1{\cdot}1 \cdot 10^{-4}$
144·6	$3{\cdot}4 \cdot 10^{-4}$

α-AgJ (nicht völlig geklärte, aus Ionen aufgebaute Struktur).

144·6 U. P.	1·31	
550 (fest)	2·64	
554 (geschmolzen)	2·36	Innerhalb von 1‰ Messgenauigkeit keine metallische Leitfähigkeit nachweisbar.

Es liegt nahe, den grossen Leitfähigkeitssprung am Umwandlungspunkt durch eine Abnahme der Ionenzahl zu deuten. Das Vorliegen eines Atomgitters im *β-AgJ* ist im Einklang mit den bereits erwähnten Folgerungen Grimms und Sommerfelds bzw. Goldschmidts.

Nach den Prinzipien, die insbesondere von V. M. Goldschmidt[1]) und F. Hund[2]) entwickelt worden sind, kristallisiert das *β-AgJ* deshalb nicht im Kochsalztypus, sondern im Wurtzittypus, weil die polarisierende Wirkung des Silberions auf das leicht polarisierbare Jodion[3]) schon so gross ist, dass das Existenzbereich der Kochsalzstruktur bereits überschritten ist. Die übrigen Halogenide des Silbers vermögen dagegen im Kochsalztypus zu kristallisieren. Führen wir dem *β-AgJ* Wärmeenergie zu, so überschreiten wir bald die „Grenze der Selbstisomorphie“ und es tritt eine Umwandlung in das *α-AgJ* ein (die Umwandlungswärme beträgt 1400 cal. pro Mol) und damit der Übergang des Wurtzitgitters in ein Ionengitter. Das Vorhandensein eines Ionengitters im *α-AgJ* zeigt unter anderen die hohe Leitfähigkeit dieser Modifikation an. Eine spezifische Leitfähigkeit von über 2 Ohm^{-1}, wie sie das *α-AgJ* aufweist, kann nur durch eine weitgehende Beanspruchung der Silberionen zustande kommen, d. h. durch eine weitgehende Ionisation gepaart mit einer weitgehenden Auflockerung. Dass ebenso wie durch chemische

[1]) Geochemische Verteilungsgesetze VII.

[2]) Zeitschr. f. Physik **34**, 823 (1925).

[3]) Die starke polarisierende Wirkung der Silberionen auf das Jodion usw. wurde von Fajans schon früher hervorgehoben und von ihm und seinen Mitarbeitern zur Erklärung des chemischen und optischen Verhaltens von Silbersalzen herangezogen. Vgl. z. B. den Beitrag von Fajans zu Eders Handb. d. wiss. Photographie und die Ausführungen von Grimm im Handb. d. Physik Bd. **24**.

Substitution durch Änderung der Temperatur eine Änderung in den Eigenschaften der Kristallbausteine hervorgebracht werden kann, hat V. M. Goldschmidt ausführlich begründet und mit einem grossen Tatsachenmaterial belegt[1]). Er schreibt: „Polymorphie ist die morphotrope Strukturänderung bei konstantem chemischen Bestande, bedingt durch den Einfluss der thermodynamischen Faktoren auf die Eigenschaften und die Wechselwirkung der Kristallbausteine; Polymorphie tritt ein, sobald die Grenzen der Selbstisomorphie überschritten werden." Werden die Grenzen der Selbstisomorphie durch Abkühlung des β-*AgJ* bis zum Umwandlungspunkt überschritten, so werden die Ionen als Gitterbausteine durch Atome ersetzt, doch verläuft der Vorgang, wie uns gerade die Leitfähigkeitsdaten zeigen, nicht quantitativ, eine bescheidene Selbstisomorphie der Bausteine des β-*AgJ* ist in der Nähe des Umwandlungspunktes noch vorhanden und verschwindet allmählich mit abnehmender Temperatur.

Es sei noch auf den Zusammenhang zwischen der weitgehenden Auflockerung des Jodsilbergitters und der Tatsache hingewiesen, dass wir uns an der Grenze des Existenzgebietes befinden. Ein hohes elektrolytisches Leitvermögen können nur Kristalle mit einem weitgehend aufgelockerten Gitter zeigen. Eine weitgehende Auflockerung kommt aber dadurch zustande, dass extreme Polarisationsverhältnisse vorliegen. Entzieht man aber den in einem so extremen Zustand befindlichen Gitter Energie, so kann das System diesem Eingriff nicht lange standhalten. Es muss bald ein Umwandlungspunkt kommen und das stark aufgelockerte Ionengitter in ein Atomgitter übergehen[2]). Auch die übrigen sehr stark aufgelockerten Systeme, wie das des Ag_2S, Cu_2S, *CuBr*, *CuJ* weisen leicht zugängliche und stark ausgeprägte Umwandlungspunkte auf.

Die Gitterbausteine des Silbersulfids.

Da das Silberatom sein Valenzelektron sehr festhält und das Schwefelatom eine nur schwache Elektroaffinität hat (vgl. auch Fussnote auf S. 403), ist das Gitter des Schwefelsilberkristalls ganz weit-

[1]) Geochemische Verteilungsgesetze VII, vgl. insbesondere S. 71 und S. 92.

[2]) Die Kochsalzmodifikation des *AgJ* ist in reinem Zustande nicht bekannt, doch lässt sie sich, wie Barth und Lunde (loc. cit.) gezeigt haben, durch *AgBr*-Zusatz stabilisieren. Dass diese Forscher grosse (bis zu 75%) Silberjodidmengen ins Silberbromid hineinzwingen konnten, ohne dass eine Kristallart vom β-*AgJ* aufgetreten wäre, kann als Beweis dessen herangezogen werden, dass das β-*AgJ* nur knapp ausserhalb des Existenzgebietes des Kochsalztypus stehen kann. Silberbromid vermag dagegen am Umwandlungspunkte des Silberjodids nur wesentlich geringere Mengen vom α-*AgJ* aufzulösen (vgl. Tubandt und Lorenz, loc. cit.).

gehend aufgelockert. Oberhalb seines Umwandlungspunktes, der bei 179° liegt, ist das Schwefelsilber, dem eine Antifluoritstruktur zukommt[1]), wie wir aus den Untersuchungen Tubandts wissen, ein reiner Ionenleiter. Die Gitterbausteine des α-Ag_2S müssen dementsprechend weitgehend Ionen sein. Einem so stark aufgelockerten Gitter kann man nicht grössere Energiemengen entziehen, ohne bald die Grenze der Selbstisomorphie zu überschreiten. Es tritt beim Abkühlen auf 179° eine Umwandlung der α-Form in die rhombische β-Form ein[2]). Da aber das β-Ag_2S, wie aus den Zahlen der Tabelle hervorgeht, noch immer eine vorzügliche elektrolytische Leitfähigkeit zeigt, müssen Ionen als Gitterbausteine des β-Ag_2S, neben ungeladenen Teilchen in der Nähe des Umwandlungspunktes, noch eine hervorragende Rolle spielen.

Spezifische Leitfähigkeit
des β-Ag_2S nach Tubandt und Reinhold[3]).

Temperatur in Grad	Elektrolytische Leitfähigkeit	Metallische Leitfähigkeit
20	0·000900	0·000012
60	0·00658	0·00050
100	0·0526	0·0059
150	0·621	0·120
175	1·62	0·372

Worin äussert sich nun die Gegenwart von ungeladenen Gitterpunkten (Molekülen) im β-Ag_2S? Unter anderem in der metallischen Leitfähigkeit. Die Valenzelektronen der Silberatome werden an der Grenze der Existenzbereiche des β- und α-Ag_2S so leicht austauschbar werden, dass sie für die metallische Leitung beansprucht werden können. Die leichte Austauschbarkeit der Valenzelektronen ist an ein enges Temperaturgebiet gebunden, bei fortschreitender Abkühlung wird sie mehr und mehr erschwert und bei Zimmertemperatur, also recht bald, ist die spezifische metallische Leitfähigkeit bereits auf 10^{-5} Ohm^{-1} gesunken. Das von Tubandt entdeckte plötzliche Aufhören der metallischen Leitfähigkeit bei der Umwandlung in die α-Modifikation bedeutet das Aufhören des Vorhandenseins von ungeladenen Gitter-

[1]) Barth, Zentralbl. f. Mineralogie 1926 S. 284.

[2]) F. Rinne, Zeitschr. f. Krist. **60**, 299 (1925). Emmons, Stockwell und Jones, Amer. Mineralogist **11**, 326 (1926); H. Schneiderhöhn, Amer. Mineralogist **12**, 210 (1927).

[3]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **160**, 233 (1927). Die Daten für die Gesamtleitfähigkeit, die zu Tubandts Berechnung der Teilleitfähigkeiten erforderlich waren, stammen von Urasow (Journ. d. Russ. Phys.-Chem. Ges. **51**, 311 (1919).

bestandteilen, sobald die Umwandlung in die Antifluoritstruktur erfolgt ist, also die β-Modifikation entstanden ist. Die metallische Leitfähigkeit[1] ist eben an das Vorhandensein ungeladener Gitterbestandteile gebunden, sowie an eine leichte Austauschbarkeit der Valenzelektronen. Die letztere Bedingung ist bei allen Temperaturen erfüllt bei den hochsymmetrischen Metallgittern und in beschränkteren Temperaturgebieten bei den Halbleitern. Man kann z. B. das Fehlen einer messbaren metallischen Leitfähigkeit des β-AgJ so zu deuten versuchen, dass bei dieser Temperatur, die genügt, die Valenzelektronen des Silbers in einen leicht austauschbaren Zustand zu bringen, das Existenzgebiet des Wurtzitgitters bereits aufgehört hat und nunmehr nur noch geladene Gitterbestandteile vorliegen.

Der Verfasser[2] hat nachzuweisen gesucht, dass elektrolytische und metallische Leitfähigkeit stets nebeneinander erfolgen, dass aber die eine Art der Leitung die andere in den meisten Fällen überdeckt. Das Vorhandensein einer metallischen Leitfähigkeit neben einer überwiegend elektrolytischen lässt sich aus der scheinbaren Abweichung vom Faradayschen Gesetz bei der Elektrolyse nachweisen, da aber die Genauigkeit des Nachweises $^1/_{10}\,\%$ nicht übersteigt[3], können wir eine metallische Leitfähigeit, die unterhalb $^1/_{10}\,\%$ der elektrolytischen liegt, nicht mehr nachweisen. Etwas leichter erfolgt, zumindest qualitativ, ein Nachweis einer geringen elektrolytischen Leitung neben einer grossen metallischen auf Grund eines Nachweises der Zersetzungsprodukte[4]. Beim Silbersulfid liegen die Verhältnisse besonders günstig, in der Nähe eines Umwandlungspunktes des β-Ag_2S haben metallische und elektrolytische Leitfähigkeit dieselbe Grössenordnung. Bei einer grösseren Empfindlichkeit des Nachweises einer neben der elektrolytischen Leitung stattfindenden metallischen Leitung würde man vermutlich in der Nähe des

---

1) Vgl. über diese Frage auch die Betrachtungen von Tubandt und Reinhold, loc. cit., Friedrich und Meyer, Zeitschr. f. Elektrochemie **32**, 566 (1926), Frers, Ber. d. D. Chem. Ges. **60**, 864 (1927).

2) Kopenhagener Akad. Ber. **3**, 12 (1921).

3) Diese von Tubandt erreichte Genauigkeit muss bereits als eine sehr bemerkenswerte bezeichnet werden.

4) So konnten durch den Nachweis von Konzentrationsverschiebungen N. G. Lewis, Adams und Lanman [Journ. Amer. Chem. Soc. **37**, 2656 (1915)] und insbesondere Kremann [Monatshefte der Chemie **43**, **44** (1923, 1924)] eine elektrolytische Leitung neben der metallischen in flüssigen Legierungen nachweisen, wo der elektrolytische Anteil sicherlich unterhalb $^1/_{10000}$ Teil der metallischen Leitfähigkeit liegt. Diese obere Grenze des Verhältnisses wäre nämlich dann erreicht, wenn die metallischen Schmelzen vollständig in Ionen zerfallen wären.

Umwandlungspunktes des β-AgJ noch eine schwache Elektronenleitung nachweisen können. Nach einer Bemerkung von Tubandt und Reinhold[1]) ist auch bei den Halogeniden des Kupfers, die ja eine weitgehende Analogie mit den Halogeniden des Silbers zeigen und wo die Bedingungen für die Lockerung von Leitungselektronen aber noch günstiger liegen als bei den Silbersalzen, eine metallische Leitfähigkeit nachgewiesen worden.

Im Falle der Kupferhalogenide ist gleichfalls zu erwarten, dass mit dem Übergang der β-Modifikation in die α-Modifikation, also mit dem Verschwinden von ungeladenen Teilchen als Gitterbausteine, die metallische Leitfähigkeit verschwindet. Dass das α- und β-Cu_2S sich ebenso verhält wie die analogen Silbersulfide, nur dass beim β-Cu_2S die metallische Leitung stark vorwiegt, konnten Tubandt und Reinhold bereits nachweisen. Ist das Auftreten von metallischer Leitung an das Vorhandensein von ungeladenen Gitterbestandteilen gebunden, so müssten das PbS, CdS usw. und eine Reihe anderer Substanzen, wie das TiC, ZrC usw., zumindest in nicht vernachlässigbarem Ausmasse aus solchen bestehen. Aus der Grösse der Leitfähigkeit lässt sich bereits in den obigen Fällen auf das Vorliegen einer vorwiegend metallischen Leitung schliessen und nach Tubandts und Reinholds Ergebnissen ist das PbS ein rein metallischer Leiter. Doch lässt diese Feststellung keinen Schluss darüber zu, in welchem Ausmasse Ionen im PbS-Gitter vertreten sind, denn sie schliesst nur eine elektrolytische Leitfähigkeit von 10^{-1} Ohm^{-1} cm^{-1} oder mehr aus (die spezifische metallische Leitfähigkeit des $PbS =$ rund 10^3 Ohm^{-1}) und eine ganz bedeutend geringere elektrolytische Leitfähigkeit ist noch mit dem weitgehenden Vorliegen geladener Gitterbestandteile vereinbar ($NaCl$!). Eine nähere Aufklärung würde dagegen die Prüfung des Faradayschen Gesetzes bei der Elektrolyse des geschmolzenen PbS bringen. Goldschmidts Berechnungen der scheinbaren Ionengrösse sprechen für das Vorhandensein von Ionen im PbS in bedeutendem Ausmasse, da die Berechnung dieser Grösse aus den Gitterdimensionen des PbS nahezu denselben Wert ergibt (1·31) wie aus PbF_2 (1·33) und im letzteren die Ionen zweifelsohne weitgehend vorherrschen.

Wir wollen an dieser Stelle noch darauf hinweisen, dass, wie Tubandt und Reinhold gezeigt haben, der Temperaturkoeffizient der

---

1) Loc. cit., S. 234.

2) Loc. cit., S. 868. Den Anteil der zwei Leitungsarten am Stromtransport durch Kupferchlorür hat kürzlich Frers [Ber. d. d. chem. Ges. **60**, 864 (1927)] ausführlich untersucht.

metallischen und elektrolytischen Leitfähigkeit des Ag_2S nicht sehr verschieden ist; der erstere ist proportional $e^{0 \cdot 06t}$, der letztere $e^{0 \cdot 05t}$. Wir können daraus ersehen, dass die vielfachen Bestrebungen, aus der Grösse des Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit auf den Charakter der Leitfähigkeit zu schliessen, obzwar sie manche interessante Resultate geliefert haben, zu keiner Lösung des Problems führen konnten. Dies blieb vielmehr der experimentellen Forschung vorbehalten, und die schönen Untersuchungen Tubandts und seiner Mitarbeiter konnten die Frage nach dem Charakter der Leitfähigkeit in einer Reihe von Fällen entscheiden.

Zusammenfassung.

Die elektrolytische Leitfähigkeit von Kristallen und deren Schmelzen kann dazu herangezogen werden, um zu entscheiden, ob die Gitterbausteine Ionen oder ungeladene Teilchen sind. In den meisten Fällen finden sich scheinbar beide Arten von Bausteinen im selben Kristall vertreten, was im Sinne der neuen Quantentheorie gedeutet wird. Im Falle des *BeO*, wo eine endgültige Entscheidung auf Grund der Intensitäten von Röntgeninterferenzen zu treffen vergebens versucht wurde, folgt aus Leitfähigkeitsdaten das vorherrschende Vorhandensein ungeladener Gitterbestandteile im Einklang mit Grimm und Sommerfelds, sowie Goldschmidts Folgerungen. Im Falle des α-AgJ liegt ein Ionengitter vor, im Falle des β-AgJ ein Atomgitter, worin die scheinbare Ungültigkeit der Grimm-Sommerfeldschen Überlegungen im Falle des Silberjodids seine Erklärung findet. Das Auftreten einer metallischen Leitfähigkeit ist an das Vorhandensein ungeladener Gitterbestandteile geknüpft. Es wird auf den Zusammenhang zwischen der Auflockerung der Kristallgitter und dem Auftreten polymorpher Umwandlung hingewiesen.

Freiburg i. B., Institut für physikalische Chemie der Universität.

Strömungsdoppelbrechung und Thixotropie bei Aluminiumhydroxydsolen.

Von

M. Aschenbrenner.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physik. Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.)

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 8. 5. 27.)

Die Strömungsdoppelbrechung ist eine bei kolloiden Lösungen vielfach bekannte Erscheinung. Eingehende Untersuchungen über ihre Abhängigkeit von verschiedenen Einflüssen, wie Konzentration, Temperatur, Elektrolytzusatz usw. wurden beim Vanadinpentoxyd[1]) und beim Benzopurpurinsol[2]) ausgeführt. Es handelt sich dabei um eine durch das Strömen bedingte Parallelordnung nichtkugeliger Kolloidteilchen. Hierbei spielen wohl, wie Zocher[3]) begründet, die Kräfte, die zwischen den Teilchen wirken, eine hauptsächliche Rolle. Die langgestreckten Kolloidteilchen sind entweder stäbchen- bzw. scheibchenförmige Primärteilchen, oder, wie man sich vorstellte, durch Parallellagerung aus solchen entstandene Sekundärteilchen. Die Bildung dieser letzteren wurde von Zocher „gerichtete Koagulation" genannt. Das ist eine Koagulation, die langsam genug verläuft, so dass die einzelnen Teilchen bevorzugte Lagen gegeneinander einnehmen können. Der Ausdruck „Sekundärteilchen" wird im folgenden vermieden, da man sich darunter gewöhnlich etwas anderes vorstellt, als hier verstanden werden soll. Statt dessen wird der Ausdruck „Teilchengruppierung" gebraucht. Es handelt sich dabei wahrscheinlich um eine lockere Aneinanderlagerung der Teilchen. Auch die Bezeichnung „gerichtete Koagulation" ist nach der heutigen Auffassung nicht mehr ganz bündig.

---

1) Dieselhorst, Freundlich und Leonhardt, Elster-Geitel-Festschrift 1915, S. 453.

2) Freundlich, Schuster und Zocher, Zeitschr. f. physik. Chemie **105**, 119 (1923); Freundlich und Dannenberg, Zeitschr. f. physik. Chemie **119**, 96 (1925).

3) Freundlich, Stapelfeldt und Zocher, Zeitschr. f. physik. Chemie **114**, 203 (1924).

Auf Grund der Auffassung, dass solche durch „gerichtete Koagulation“ entstandene „Sekundärteilchen“ eine Rolle spielen, sind die Erscheinungen leicht zu verstehen, die sich bei der Erzeugung von Strömungsdoppelbrechung (abgekürzt: Sd.) durch Elektrolytzusatz ergeben. Es sind hier ähnliche Gesetzmässigkeiten wie bei der gewöhnlichen Koagulation. Statt an eine Änderung der Teilchengrösse ist es vielleicht zweckmässiger zunächst an eine Änderung der Kräfte zwischen den Teilchen zu denken.

Bei der Untersuchung des Aluminiumhydroxydsols ergibt sich ein ähnliches Bild der Doppelbrechung wie beim Benzopurpurinsol.

Dass nach Crum dargestellte Aluminiumhydroxydsole Doppelbrechung zu zeigen vermögen, wurde zuerst von Zocher[1]) beobachtet. Sie ist positiv, d. h. die stärker gebrochene Schwingung steht senkrecht zur Strömungsrichtung. Ebenso wie bei den Lösungen von Benzopurpurin lässt sich auch bei diesen Solen die Eigenschaft Sd. zu zeigen durch Elektrolytzusatz hervorrufen. Sie folgt auch ähnlichen Gesetzmässigkeiten. Es sind aber doch charakteristische Unterschiede vorhanden.

Wegen seiner Farblosigkeit ist dieses Sol besonders zu solchen Untersuchungen, namentlich zu quantitativen Messungen, geeignet. Was diese Untersuchung aber besonders reizvoll macht, ist die Tatsache, dass sich ein weitgehender Zusammenhang zwischen den Erscheinungen der Doppelbrechung und einer anderen merkwürdigen Erscheinungsgruppe, der Thixotropie[2]) — das ist die reversible Sol-Gelumwandlung durch Schütteln verflüssigter Sole — gezeigt hat.

Darstellung des Sols und Versuchsverfahren.

Die Sd. des Al_2O_3-Sols ist völlig abhängig von den Bedingungen seiner Darstellung und der Konzentration. Von selbst tritt sie nur in konzentrierten Solen auf. Ein von der Firma v. Heyden liebenswürdigerweise zur Verfügung gestelltes Sol, das etwa 1%ig war, zeigte keine Sd., auch nicht nach Zusatz von Elektrolyt. Selbst bei vorsichtigem Eindampfen der Lösung auf den fünften Teil, wobei sie ausserordentlich zähe wurde, war keine Sd. erkennbar. Ebensowenig zeigte sich eine Sd. bei einem Sol, das nach Willstätter[3]) durch Peptisation des Aluminiumhydroxydgels B mit 1%iger Salzsäure erhalten wurde.

[1]) Zum erstenmal an einem von Szegvari hergestellten Sol, an dem letzterer starke Schlierenbildung beobachtet hatte, dann kürzlich auch an klaren Solen, mitgeteilt von Freundlich und Bircumshaw, Kolloidzeitschr. **40**, 19 (1926).

[2]) Literatur siehe bei Freundlich und Bircumshaw, Kolloidzeitschr. **40**, 19 (1926).

[3]) Ber. **56**, 149 (1923).

Hingegen zeigte eine schwache Sd. ein Sol, das man durch Dialyse des nach Crum erhaltenen und häufig mit Wasser ausgewaschenen Aluminiumdiacetats dargestellt hatte. Das Diacetat wurde in viel siedendem Wasser gelöst, die Lösung bei gelinder Temperatur 8 Tage digeriert, eingeengt und im Gutbierschen Schnelldialysator 3 Tage dialysiert. Die erhaltene Sd. liess sich auch durch Elektrolytzusatz verstärken.

Weitaus geeigneter erwies sich aber für die Untersuchung das nach Crum durch langsame Hydrolyse des Aluminiumdiacetats dargestellte Sol. Die Darstellung ist etwas schwierig, der Hauptübelstand ist, dass man sehr lange Zeit braucht, 6 bis 8 Wochen, bis die Hydrolyse genügend weit fortgeschritten ist. Aber es scheint gerade dieser Umstand der langsamen Bildung des Sols für die Entstehung ausgeprägterer Teilchen wichtig zu sein. Bei der Darstellung folgt man am besten den Angaben von Gann[1]). Günstig für die Bildung geeigneter Sole ist sehr häufiges und gründliches Auswaschen des Diacetats. Die Temperatur hält man zweckmässig auf 60 bis 70°. Beschleunigen kann man die Bildung des Sols, wenn man die Lösung in grossen Porzellanschalen digeriert und das verdampfte Wasser immer wieder ersetzt.

Das frisch bereitete Sol hat eine sehr schwache Sd. Diese nimmt bei längerem Stehen durch Altern zu. Besonders ist dies der Fall, wenn man das Sol längere Zeit bei 60 bis 70° aufbewahrt.

Woraus diese Sole bestehen, ist nicht mit Sicherheit bekannt. Der Ausdruck Al_2O_3-Sol ist nur der Kürze halber gewählt. Nach J. Boehm[2]) gibt das Sol ein schwaches Röntgenspektrum von Bauxit ($AlOOH$). Der Hauptbestandteil des Sols scheint amorph zu sein, bzw. zu kleine Kriställchen zu enthalten, als dass sie Röntgeninterferenzen zeigen könnten. Wie stark doppelbrechende oder gar schlierende Sole sich dabei verhalten, wäre noch zu untersuchen.

Pauli[3]) nimmt an, dass das aus essigsaurer Tonerde dargestellte Sol in der Hauptsache aus einem weitgehend hydrolytisch gespaltenen Aluminiummonoacetat besteht, wofür der ziemlich hohe Acetatgehalt des Sols sprechen könnte.

Das untersuchte Sol enthielt 12·16 g Al_2O_3 im Liter. Es war bei der Untersuchung etwa 3 bis 4 Monate alt.

Die Versuche über die Sd. wurden zum grössten Teil halb quantitativ ausgeführt. Es wurde derselbe Polarisationsapparat mit Glasplattensatz benutzt, wie er von Zocher[4]) angegeben wurde, die Ausführungsform war dieselbe wie bei Berkman und Zocher[5]).

---

[1]) Kolloidchem. Beih. **8**, **64** (1916).
[2]) Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chemie **149**, 203 (1925).
[3]) Kolloidzeitschr. **28**, 49 (1921).
[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **98**, 301 (1921).
[5]) Kolloidchem. Beih. **23**, 294 (1926).

Das zu untersuchende Sol wurde einfach in kleinen Reagenzgläsern von gleichem Durchmesser durch Neigen und Wiederaufrichten zum Strömen gebracht. Die Achse des Reagenzrohres liegt dabei in einer Visionsebene, die mit der Schwingungsrichtung des vom Polarisator kommenden Lichtes einen Winkel von 45° bildet. Bei einiger Übung lassen sich sehr leicht vergleichbare Grade der Doppelbrechung feststellen. Im folgenden werden wir verschiedene Grade durch Kreuze unterschieden.

Zur Bestätigung des so erhaltenen Befundes wurden noch einige quantitative Messungen durchgeführt. Zum Teil konnte man sich auch damit behelfen, dass man den Betrag an Sd. durch Kompensation mit Glimmerblättchen von verschiedenem Gangunterschied abschätzte.

Einfluss der Konzentration.

Die Konzentration des Sols an Al_2O_3 ist von entscheidendem Einfluss auf die Sd. Wenn man das ursprüngliche Sol verdünnt, so ist schon bei einer Verdünnung auf das Doppelte die Sd. praktisch ganz verschwunden. Sie beträgt nur etwa $^1/_6$ der ursprünglichen. Dagegen nimmt die Sd. sehr stark zu, wenn man das Sol durch vorsichtiges Einengen konzentriert. Schon bei dem auf $^2/_3$ eingeengten Sol ist die Sd. etwa 6mal grösser als beim Ausgangssol. Wir haben also bei hohen Konzentrationen eine sehr starke Sd., die mit zunehmender Verdünnung desselben Sols ausserordentlich stark abnimmt. Durch die Verdünnung ändert sich der Abstand zwischen den Teilchen und damit die Kräfte zwischen ihnen und von letzteren hängt ja hauptsächlich die Parallelordnung der Teilchen ab. Die Veränderung der Kräfte zwischen den Teilchen mit der Konzentration drückt sich auch in einer sehr starken Änderung der Zähigkeit aus.

Wir haben hier ein Verhalten, das von dem beim Vanadinpentoxydsol beobachteten stark abweicht[1]). Dort wurde gefunden, dass die Sd. der Solkonzentration angenähert proportional ist.

Einfluss von Elektrolyten auf die Strömungsdoppelbrechung.

Der Einfluss der Elektrolyte auf das Auftreten der Sd. ist ein ähnlicher wie beim Benzopurpurinsol. Der Zusatz von Elektrolyt bewirkt in dem auf irgendeine Weise isotrop gemachten Sol das Auftreten von Sd. Im Falle des Benzopurpurins wurde das Sol durch Erwärmen isotrop. In unserem Falle hat eine Erwärmung des Sols eine völlig entgegengesetzte Wirkung. Es wird darauf später eingegangen. Dagegen war, wie eben gezeigt, bei einer Verdünnung des Sols auf das Doppelte die Sd. für unsere Versuchsanordnung bereits ganz verschwunden.

1) H. Freundlich, F. Stapelfeldt und H. Zocher, Zeitschr. f. physik. Chemie 114, 179 (1925).

Die Versuche wurden deshalb so ausgeführt, dass das Sol mit der Elektrolytlösung auf das Doppelte verdünnt wurde. Meistens wurde zu 1 cm³ Sol 1 cm³ Salzlösung zugefügt und nun nach bestimmten Zeiten die Sd. beobachtet.

Im einzelnen ergibt sich folgendes Bild: Ein bestimmter Schwellenwert an Elektrolyt ist nötig, damit eine Wirkung erreicht wird, bei steigender Konzentration Zunahme der Wirkung bis zu einem Maximum, bei noch höheren Konzentrationen eine geringere Wirkung. Bei allen Elektrolyten und bei allen Konzentrationen wird schliesslich ungefähr derselbe Endwert der Sd. erreicht, aber die Zeit, in der dieser auftritt, ist verschieden. Bei optimalen Konzentrationen tritt dieser Höchstbetrag innerhalb einiger Minuten ein, bei anderen erst in Tagen und Wochen.

Wenn man für das Auftreten der Sd. eine „gerichtete Koagulation“ verantwortlich machen will, so kann man bei dieser Untersuchung von einer Messung von Koagulationsgeschwindigkeiten sprechen.

Bei sehr hohen Konzentrationen an Elektrolyt tritt etwas anderes ein. Das Sol erstarrt zu einer festen Gallerte, die durch Schütteln nicht mehr zu verflüssigen ist. Sie zeigt keine Sd. Nach einigen Tagen tritt starke Synärese ein, das Sol wird in vielen Fällen wieder flüssig, inhomogen und flockt aus. Solche Sole werden als „zerstört“ bezeichnet.

Für die einzelnen Elektrolyte gibt es also einen bestimmten Bereich, innerhalb dessen sie Sd. erzeugen. In demselben Konzentrationsbereich tritt nun auch die Thixotropie auf. Es zeigte sich weiter schon qualitativ ein Parallelgehen der Sd. mit der Thixotropie, derart, dass mit zunehmender Elektrolytkonzentration einem rascheren Anwachsen der Sd. eine grössere Erstarrungsgeschwindigkeit des durch Schütteln wieder verflüssigten Gels entspricht. Das geht bis zu einem Maximum der Elektrolytkonzentration, jenseits dessen sowohl die Geschwindigkeit der Sd.-Zunahme als auch die Erstarrungsgeschwindigkeit zurückzugehen scheint. Doch befindet man sich hier an der Grenze des Zustandes, der oben mit „zerstört“ bezeichnet wurde, so dass ein Maximum der Elektrolytwirkung nicht eindeutig festzustellen war.

Für die Auffassung, dass es sich bei dem Auftreten der Sd. bei Elektrolytzusatz um eine gerichtete Koagulation handelt, sprachen beim Benzopurpurinsol vor allem zwei Umstände, der grosse Einfluss der Wertigkeit und der Adsorbierbarkeit des wirksamen Ions. Beides ist auch beim Al_2O_3-Sol der Fall. Hier kommen gemäss der positiven Ladung der Teilchen vor allem die Anionen in Betracht.

Tabelle 1. Auftreten der Sd. auf Zusatz von *KCl*.

c	Bemerkungen	0	5 M.	1 St.	1½ St.	20 St.	2 T.	4 T.	5 T.	7 T.	15 T.	60 T.
25	nicht thixotr.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	+
50	„ „	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	++
100	„ „	—	—	—	—	—	—	+	++	++	+++	++++
150	„ „	—	—	—	—	+	++	+++	+++	++++	++++	++++
200	thixotrop	—	+	++	+++	++++	++++	++++	++++	++++	++++	++++
250	„	+	+	+++	+++	++++	++++	++++	++++	++++	++++	++++
300	„	++	+++	++++	++++	++++	++++	++++	++++	++++	++++	++++
350	„	++	++++	++++	++++	++++	++++	++++	++++	++++	++++	++++
400	„	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

M. = Minuten; St. = Stunden; T. = Tage.

Tabelle 2. Auftreten der Sd. auf Zusatz von *KBr*.

c	Bemerkungen	0	10 M.	30 M.	1 St.	2 St.	4 St.	24 St.	2 T.	3 T.	5 T.
200	nicht thixotrop	—	—	—	—	—	—	+	+	+	+
400	thixotrop	—	—	++	+++	+++	+++	++++	++++	++++	++++
500	„	+	+++	++++	++++	++++	++++	++++	++++	++++	++++
600	„	++	+++	++++	++++	++++	++++	++++	++++	++++	++++
800	„	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Die Auffassung der gerichteten Koagulation ist aber natürlich nicht die einzig mögliche. Man kann auch annehmen, dass die Elektrolyte lediglich die Kräfte zwischen den Teilchen verändern. Jedoch erscheint diese Anschauung wohl weniger wahrscheinlich, wie später auseinandergesetzt werden soll.

In den Tabellen 1, 2, 4, 5 und 6, die aus einer grösseren Zahl ausgewählt worden sind, bedeutet c die Endkonzentration der Elektrolyte in Millimol (MM) im Liter. Die Konzentration an Al_2O_3 beträgt 6·08 g im Liter. Die Bezeichnung „thixotrop“ in der ersten Spalte der Tabellen bedeutet, dass das Sol in messbarer Zeit so fest wird, dass es beim Umkehren des Reagenzglases nicht fliesst, wohl aber beim Schütteln. Ähnlich wurden die Erstarrungszeiten gefunden.

Tabelle 3. Erstarrungszeiten auf Zusatz von KBr.

c	Erstarrungszeit in Sekunden
200	∞
400	21600
500	1080
600	300
800	25

Es ist in Tabelle 3 auch eine Versuchsreihe mitgeteilt, bei der die Erstarrungszeiten des Soles bei Zusatz eines Salzes gemessen wurden. Wir sehen hier wieder den ungeheuren Einfluss der Elektrolytkonzentration auf die Erstarrungsgeschwindigkeit.

Die Sole mit 5, 2·5 und 2 MM $Fe(CN)_6K_3$ waren nach etwa 2 Wochen wieder ganz flüssig und ausgeflockt, während die entsprechenden mit zerstört bezeichneten Proben beim Na_2SO_4 gallertig fest geblieben waren.

Tabelle 4. Auftreten von Sd. auf Zusatz von Na_2SO_4.

c	Bemerkungen	1 M.	1 St.	2 St.	1 T.	2 T.	3 T.	6 T.	50 T.
[illegible]	nicht thix.	—	—	—	—	—	—	—	—
[illegible]	„ „	—	+	+	+++	++++	++++	++++	++++
[illegible]	thixotrop	+	++	+++	++++	++++	++++	++++	++++
[illegible]	„	++++	++++	++++	++++	++++	++++	++++	++++
[illegible]	„	++++	++++	++++	++++	++++	++++	++++	++++
[illegible]	zerstört	—	—	—	—	—	—	—	—
[illegible]	„	—	—	—	—	—	—	—	—
[illegible]	„	—	—	—	—	—	—	—	—

Tabelle 5. Auftreten von Sd. auf Zusatz von $Fe(CN)_6K_3$.

c	Bemerkungen	1 M.	2 St.	24 St.	2 T.	5 T.	8 T.	14 T.	50 T.
0·25	nicht thix.	—	—	—	—	—	—	—	–
0·5	„ „	—	—	—	—	–	+	+	
1·0	thixotrop	+	+++	++++	++++	++++	++++	++++	++
1·5	„	++++	++++	++++	++++	++++	++++	++++	+++
2·0	zerstört	—	—	—	—	—	—	—	–
2·5	„	—	—	—	—	—	—	—	–
5·0	„	—	—	—	—	—	—	—	–

Tabelle 6. Auftreten von Sd. auf Zusatz von Eosinkalium.

c	Bemerkungen	1 M.	30 M.	4 St.	24 St.	3 T.	9 T.
0·1	nicht thixotr.	—	+	+	+	++	++
0·25	„ „	+	+	++	++	+++	+++
0·5	thixotrop	+	++	++++	++++	++++	++++
0·6	„	++	+++	++++	++++	++++	++++
1·25	zerstört	—	—	—	—	—	—
2·5	„	—	—	—	—	—	—
6·5	„	—	—	—	—	—	—
25	„	—	—	—	—	—	—
50	„	—	—	—	—	—	—

Aus den angegebenen Tabellen geht hervor, dass die Wirksamkeit der Anionen ebenso wie bei der gewöhnlichen Koagulation ausserordentlich stark mit steigender Wertigkeit und Adsorbierbarkeit derselben zunimmt. Ein- und zweiwertige Ionen verhalten sich hierbei ungefähr wie 1 : 100. Dieses Verhalten wird aus der folgenden Tabelle 7

Tabelle 7. Vergleich der verschiedenen Anionen in bezug auf die Erzeugung von Sd.

Anion	Optimale Konzentration in MM	Zerstörung des Sols bei Konz. über
Cl'	330	400
SO_4''	3·5	5
$Fe(CN)_6'''$	1·5	2·5
$Fe(CN)_6''''$	1·0	2·5
Anion der Weinsäure . .	5·0	7·5
Anion des Eosins	0·6	1·25

noch deutlicher. Hier sind die optimalen Konzentrationen der Anionen angegeben, das sind diejenigen, bei denen die Sd. am schnellsten den Endbetrag erreicht, oder bei denen — wenn man so sagen will — die Geschwindigkeit der „gerichteten Koagulation“ am grössten ist.

Bei den einwertigen Anionen haben wir einen sehr starken Einfluss ihrer Stellung in der lyotropen Reihe. In Tabelle 8 sind die Werte für einwertige anorganische Anionen zusammengestellt.

Tabelle 8. Vergleich der einwertigen Anionen in bezug auf die Erzeugung von Sd.

Anion	Optimale Konzentration
F'	22
OH'	50
Cl'	320
CNS'	500
Br'	600
I'	800

Nur das Rhodanion fällt aus der lyotropen Reihe heraus. Das kann aber irgendwelche sekundären Gründe haben. Es ist ja bekannt, dass das Rhodanion bei der Koagulation des dem Al_2O_3-Sol so verwandten Fe_2O_3-Sol ebenfalls einen ungewöhnlichen Wert zeigt[1]). Das Fluorion, das fast in der Grössenordnung zweiwertiger Anionen wirkt, erinnert hierin auch wieder an das Verhalten gegenüber dem Eisenhydroxydsol[2]). Auch bei diesem haben wir für das Fluorion einen Koagulationswert, der nahe an den zweiwertiger Anionen heranreicht. Dort wurde dieses Verhalten damit zu erklären versucht, dass das Fe_2O_3-Sol seine Beständigkeit zum Teil auch dem Wassergehalt seiner Teilchen verdankt und die Ionen demnach bei der Ausflockung gemäss ihrer Hydratation wirken. Die ausserordentlich grossen Unterschiede in der Wirkung der einwertigen Anionen beim Al_2O_3-Sol lassen sich vielleicht am besten damit erklären, dass eine erhebliche Wasserhülle dem Zusammentreten der Teilchen zu grösseren Verbänden entgegen wirkt.

Bei diesen Versuchen war das ursprüngliche Sol auf das Doppelte verdünnt worden. Bei niederen Solkonzentrationen ist der wirksame Konzentrationsbereich für Elektrolyte nach oben verbreitert. Bei einer Verdünnung auf das Vierfache war die obere Grenze, unterhalb der

1) Freundlich und Wosnessensky, Kolloidzeitschr. **33**, 222 (1923).
2) Freundlich und Aschenbrenner, Kolloidzeitschr. **41**, 38 (1927).

noch Sd. auftrat, auf 600 MM für *KCl* heraufgerückt, während sie bei dem auf das Doppelte verdünnten Sol bei 400 MM lag. Eine weitere Verdünnung des Sols äussert sich nur darin, dass die Geschwindigkeit der Sd.-Zunahme sehr herabgesetzt ist, und dass auch der schliesslich erhaltene Endbetrag an Sd. kleiner wird, dagegen bleibt das wirksame Konzentrationsintervall dasselbe, wie bei dem auf das Vierfache verdünnten Sol.

Einfluss von Schutzstoffen.

Schutzkolloide wirken auf das Auftreten der Sd. ebenfalls so, wie bei der gewöhnlichen Koagulation. Wir haben hier wieder ein ähnliches Bild wie beim Benzopurpurinsol. Als Schutzkolloid wurde Gelatine genommen.

1 cm³ Sol wurde mit 0·5 cm³ Gelatinelösung verschiedener Konzentration und hierauf mit 0·5 cm³ 1200 millimolarer *KCl*-Lösung versetzt. Die Endkonzentration an *KCl* betrug demnach 200 MM. Das Sol war auf das Doppelte verdünnt. Die angegebenen Gelatinekonzentrationen sind auch Endkonzentrationen, und zwar bedeutet *c* Gramm im Liter.

Tabelle 9. Einfluss der Gelatine auf das Auftreten der Sd. bei Zusatz von *KCl*.

c	1 Min.	1 St.	24 St.	2 T.	4 T.	6 T.	20 T.
0·00	++	++++	++++	++++	++++	++++	++++
0·01	+	++++	++++	++++	++++	++++	++++
0·025	+	++++	++++	++++	++++	++++	++++
0·05	+	+++	++++	++++	++++	++++	++++
0·25	+	++	++	++	++	++	++
0·5	+	+	+	+	+	+	+

Alle Lösungen waren vollkommen klar, nur bei der 0·5 ‰ Gelatine enthaltenden Probe trat nach etwa 10 Minuten eine Trübung auf. Eine sichtbare Hemmung der Doppelbrechung zeigt sich bei 0·25 ‰ Gelatine, während sie bei 0·5 ‰ fast völlig ist. Es ist im vornherein wahrscheinlich, dass durch Anlagerung von Gelatine an die Al_2O_3-Teilchen das Zusammentreten derselben zu Teilchengruppierungen verhindert oder erschwert wird. Allerdings ist auch die Parallelordnung der mehr kugeligen Teilchen beim Fliessen nicht so gut möglich.

Es wurde noch ein hydroxylreicher molekulardispers gelöster Stoff untersucht, und zwar Rohrzucker. Es zeigte sich, dass das Auftreten der Sd. durch Zusatz von Rohrzucker merklich gehemmt wird.

Eine viel stärkere Hemmung der Sd. findet man, wenn man Aminosäuren zusetzt. Es ist dies wieder eine sehr bemerkenswerte Parallele zu den Erscheinungen der Thixotropie. Dort hatte sich gezeigt, sowohl beim Eisenhydroxyd- als auch beim Aluminiumhydroxydsol, dass diese Stoffe ausserordentlich die Verfestigung des Soles hemmen. Dieselben Stoffe wirken nun auch stark verzögernd auf das Auftreten der Sd. Hierbei wirkt, wie bei der Traubeschen Regel, das höhere Homologe stärker, ebenso wie es von H. Freundlich und W. Rawitzer in einer noch nicht veröffentlichten Untersuchung für die Beeinflussung der Erstarrungsgeschwindigkeit beim Fe_2O_3-Sol festgestellt worden ist. Alanin wirkt z. B. bedeutend stärker hemmend als Glykokoll. Die Versuche wurden so ausgeführt, dass man bei konstantem Elektrolytgehalt die Konzentrationen an Aminosäuren änderte. Zu 1 cm³ Sol wurde 0·5 cm³ Aminosäurelösung und 0·5 cm³ 1200 millimolarer KCl-Lösung gefügt. *c* bedeutet die Konzentration an Aminosäure in Mol im Liter.

Tabelle 10.

Einfluss von Glykokoll auf die Erzeugung von Sd. durch *KCl*.

c	1 M.	10 M.	30 M.	1 St.	2 St.	3 St.
0·0	+	++++	++++	++++	++++	++++
0·125	+	+	+++	+++	++++	++++
0·25	+	+	++	++	++	++
0·5	+	+	+	+	+	+

c	20 St.	30 St.	2 T.	3 T.	4 T.	6 T.
0·0	++++	++++	++++	++++	++++	++++
0·125	++++	++++	++++	++++	++++	++++
0·25	++++	++++	++++	++++	++++	++++
0·5	+	+	++	+++	++++	++++

Tabelle 11.

Einfluss von Alanin auf die Erzeugung von Sd. durch *KCl*.

c	1 M.	10 M.	30 M.	1 St.	2 St.	3 St.	4 St.	5 St.
0·0	++	++++	++++	++++	++++	++++	++++	++++
0·125	+	+	+	+	+	++	+++	+++
0·25	—	—	—	—	—	+	++	++
0·5	—	—	—	—	—	—	—	—

Tabelle 11 (Fortsetzung).

c	6 St.	7 St.	24 St.	30 St.	2 T.	3 T.	5 T.	7 T.
0·0	++++	++++	++++	++++	++++	++++	++++	++++
0·125	+++	++++	++++	++++	++++	++++	++++	++++
0·25	++	++	++	+++	++++	++++	++++	++++
0·5	—	—	—	+	+	+	++	++

Tabelle 12. Erstarrungszeiten bei 300 MM KCl und wechselndem Gehalt an Aminosäuren.

Konz. in Mol pro Liter	Glykokoll	Alanin
0·0	10 Min.	10 Min.
0·125	100 „	760 „
0·25	510 „	15000 „
0·5	33400 „	∞

Es wurden gleichzeitig die Erstarrungszeiten der mit Aminosäuren versetzten Sole gemessen. Man sieht eine sehr starke Zunahme der Schutzwirkung vom Glykokoll zum Alanin.

Die Wirkung höherer Homologen des Glykokolls zu untersuchen, war nicht möglich. Diese sind zu schwer löslich. Man kann sie auch nicht im festen Zustand abwägen und im Sol lösen, ohne dieses zu erhitzen. Das hätte aber die Bedingungen völlig verändert.

Einfluss der Wärme auf die Doppelbrechung des Al_2O_3-Sols.

Beim Benzopurpurinsol verschwindet die Sd. beim Erwärmen und kehrt dann beim Abkühlen wieder. Dieses Verhalten wurde folgendermassen erklärt: Für das Auftreten der Sd. ist erforderlich, dass die Kolloidteilchen unter dem Einfluss irgendwelcher Kräfte, die zwischen den Teilchen wirken, zu gerichteten nichtkugeligen Gebilden zusammentreten. Diese werden bei steigender Temperatur durch die intensiveren Wärmestösse immer mehr gelockert und schliesslich ganz zerstört. Beim Al_2O_3-Sol haben wir nur zum Teil diese Erscheinung. Zum andern Teil haben wir gerade das entgegengesetzte Verhalten, eine Erhöhung der Sd. um ein Vielfaches beim Erwärmen.

Wenn man beim Al_2O_3-Sol durch Zusatz von Elektrolyt Sd. erzeugt hat, so verschwindet diese völlig, wenn man das Sol einige Sekunden auf 100° erhitzt. Sie kehrt beim Abkühlen langsam wieder, und zwar um so schneller und vollständiger, je weniger Elektrolyt im

Sol war. In elektrolytreicheren Solen tritt beim Erwärmen eine starke Trübung auf. Die Sd. kommt nur zum Teil wieder. Man hat den Eindruck, als ob das Erwärmen in diesem Fall die Wirkung hat, als ob mehr Elektrolyt zugesetzt wäre. Bei höheren Elektrolytkonzentrationen haben wir wohl zum Teil eine irreversible Koagulation. Die starke Trübung spricht sehr dafür. Nach dem Erkalten kann dann vielleicht der geordnete Zustand sich nur mehr zum Teil einstellen.

Dieses Verhalten ähnelt weitgehend dem beim Benzopurpurin beobachteten. Aber diese Ähnlichkeit ist möglicherweise nur äusserlich. Beim Benzopurpurin ist es wohl so, dass durch das Erwärmen einfach die molekulare Löslichkeit zunimmt. Man kann vielleicht auch sagen, dass das Gleichgewicht zwischen dem kolloiden und dem nichtgelösten Anteil nach der Seite der völligen Aufteilung verschoben ist. Die kolloiden Eigenschaften nehmen in der Tat beim Benzopurpurinsol mit höherer Temperatur stark ab. Davon kann dagegen beim Al_2O_3-Sol nicht die Rede sein.

Wenn man das Sol vorher auf 100° erhitzt und dann Elektrolyt zusetzt, so ist das Verhalten ebenso, als ob man mehr Elektrolyt zufügt. Das Sol wird durch das Erhitzen sehr viel zäher, die Sd. tritt etwas rascher auf als bei einer Probe, die nicht erhitzt wird.

Erhitzt man das Sol und auch die Salzlösung, die zugefügt wird, auf 100°, so wird das Sol ausserordentlich zähe und elastisch. In welcher Weise durch das Erhitzen die hier mitspielenden Kräfte zwischen den Kolloidteilchen verändert werden, lässt sich noch nicht sagen.

Eine völlig andere Wirkung hat das Erhitzen bei dem ursprünglichen reinen Sol ohne Elektrolytzusatz. Hier nimmt die Sd. um ein Vielfaches ihres Wertes bei Zimmertemperatur zu, um beim Abkühlen langsam wieder abzuklingen. Diese Erhöhung der Sd. zeigt sich erst, wenn man das Sol einige Sekunden auf 100° erhitzt. Beim Abkühlen klingt sie so ab, dass sie in etwa 2 Stunden den ursprünglichen Wert wieder erreicht. Sie fällt zuerst sehr rasch ab, dann langsam. Es ist dabei gleichgültig, ob man das Sol sich langsam selbst abkühlen lässt oder es rasch auf Zimmertemperatur bringt. Die Zunahme der Sd. ist etwa das Dreifache des ursprünglichen Wertes. Bei einer Schichtdicke von 3·5 mm tritt bereits Gelb 1. Ordnung auf. Die Sd. wird durch Kompensation mit einem Glimmerblättchen von $^3/_8$ mittlerer Wellenlänge Gangunterschied im Analysator aufgehoben, während die Sd. des nicht erhitzten Soles unter denselben Umständen durch ein Glimmerblättchen von $^1/_8\ \lambda$ kompensiert wird.

Erwähnt sei noch, dass diese merkwürdige Erhöhung der Sd. nur bei diesem einen Sol beobachtet wurde. Auch die Konzentration ist von grösstem Einfluss. Schon bei dem auf die Hälfte verdünnten Sol hat das Erhitzen keine Wirkung mehr, während Verdünnen um etwa 10 bis 20 % den Wärmeeffekt zwar etwas schwächt, aber nicht aufhebt.

Man könnte daran denken, dass es sich dabei um eine Dehydratation der Kolloidteilchen beim Erhitzen handeln kann. In dem wasserärmeren Zustand würden die Kräfte zwischen den Teilchen derart verändert sein, dass sich diese rascher und vollständiger zu grösseren Gebilden zusammenlagern. Dieses Zusammentreten der Teilchen wird bei der durch Elektrolyte hervorgerufenen Sd. wahrscheinlich durch eine mehr oder weniger weitgehende Entladung der Teilchen bedingt. Der auffallende Unterschied zwischen der Elektrolyt- und der Wärmedoppelbrechung ist der, dass letztere reversibel ist, erstere aber den einmal erreichten Betrag behält. Das kann aber natürlich auch an den Versuchsbedingungen liegen. Im Falle der Elektrolytwirkung kann man eben den Anfangszustand nicht ohne weiteres wiederherstellen. Man müsste untersuchen, welche Wirkung eine Dialyse auf eine durch Elektrolyte erzeugte Sd. hat.

Das Sol befindet sich während des Bestehens der Wärmedoppelbrechung in einem labilen Zustand, es kehrt rasch in den ursprünglichen Zustand zurück.

Noch rätselhafter wird diese Erscheinung, wenn man ihr Verhalten gegenüber Elektrolyten betrachtet. Wenn es sich um irgendeine Art von Dehydratation handelte, müssten die Ionen auf die Abklingungskurve gemäss ihren lyotropen Eigenschaften wirken. Die Sd. müsste dann mit zunehmender Hydratation der Ionen langsamer abklingen, vorausgesetzt, dass die Ionen an das Kolloid, bzw. in dasselbe treten und nicht in die Zwischenflüssigkeit. Aber das Gegenteil ist der Fall. Bei Zusatz von Elektrolyt verschwindet die Sd. momentan und vollständig. Das geschieht schon bei Konzentrationen, die um das 10 bis 20fache niedriger liegen als der Schwellenwert, bei dem noch eine Wirkung der Elektrolyte auf die Erzeugung von Sd. beobachtet wird. Diese Verhinderung der Wärmedoppelbrechung tritt in gleicher Weise ein, ob man das Sol zuerst erhitzt und dann Elektrolyt zusetzt, oder ob man Elektrolyt zuerst zum Sol gibt und dann erhitzt. In letzterem Falle tritt überhaupt keine Erhöhung der Sd. auf. Bei höheren Elektrolytkonzentrationen verschwindet beim Erhitzen sogar die ursprüngliche Sd. Bei den einzelnen Anionen — es konnten nur einwertige untersucht werden — machte sich kein Unterschied bemerkbar. Das

gilt natürlich nur von dem Al_2O_3-Sol, das beim Erhitzen so stark doppelbrechend wird, und für Elektrolytkonzentrationen, die 10 bis 20mal niedriger liegen als der Schwellenwert von etwa 200 MM *KCl*.

Die Versuche wurden in der Hauptsache so ausgeführt, dass zu 2 cm³ des Sols 0·1 cm³ der Salzlösung zugefügt wurde. Es war in allen Fällen bei den Konzentrationen, um die es sich hier handelte, in der Wirkung gleich, ob man das Sol vor oder nach dem Zusatz der Salzlösung erhitzte, auch ob man das erhitzte Sol vor dem Erhitzen der Elektrolytlösung rasch auf Zimmertemperatur abkühlte oder nicht. In Tabelle 13 bedeutet *c* wieder Endkonzentration in MM im Liter.

Tabelle 13.
Einfluss von *KCl* auf das Auftreten der Wärmedoppelbrechung.

c	Bemerkungen
1	Zunahme der Sd. bis Gelb 1. Ordnung, keine Hemmung des Wärmeeffekts
3	Zunahme der Sd. bis Weiss 1. Ordnung
6	Grau 1. Ordnung, keine Zunahme der Sd. beim Erhitzen
10	Die Sd. wird völlig aufgehoben
12	„ „ „ „ „
100	„ „ „ „ „

Aus der Tabelle geht hervor, dass bei höheren Konzentrationen an Elektrolyt beim Erhitzen nicht nur die Sd. nicht gesteigert wird, sondern dass auch die ursprüngliche Sd. verschwindet. Diese erreicht nach einer gewissen Zeit wieder den Wert des nicht erhitzten Soles. Bei 6 MM *KCl* tritt keine Wärmedoppelbrechung auf, die Sd. des ursprünglichen Soles wird nicht verändert. Bei 3 MM wird die Wärmedoppelbrechung nur geschwächt, 1 MM ist ganz ohne Wirkung. Das 1 MM *KCl* enthaltende Sol zeigt hinsichtlich des Auftretens des Wärmeeffektes keinen Unterschied gegenüber einem Vergleichssol, das statt Elektrolyt die gleiche Menge Wasser zugesetzt erhielt.

Bei Kaliumbromid und Kaliumhydroxyd haben wir dasselbe Verhalten: Bei 1 MM keine Wirkung, bei 10 MM Aufhebung der gesamten Sd. beim Erhitzen und Verhinderung des Wärmeeffektes. Ebenso verhält sich Lithiumchlorid.

Der Einfluss zweiwertiger Ionen konnte leider nicht geprüft werden. Sie wirken bei den Konzentrationen, die man zufügen muss, um eine entsprechende Endkonzentration zu erhalten, bereits zu stark koagu-

lierend. Das Verhalten war dann so, dass z. B. bei Zusatz von 20 MM K_2SO_4 — was einer Endkonzentration von etwa 1 MM entspricht — dieses von einem geringen Teil des Soles sofort adsorbiert wurde. Wir haben dann in der vollkommen klaren Lösung einige Klümpchen koagulierten Soles. Der Rest der Lösung ist unverändert und zeigt auch den Wärmeeffekt. Wenn man 1 MM nahm, so dass die Endkonzentration 0·05 MM war, so wurde weder sichtbare Klümpchenbildung noch eine Aufhebung des Wärmeeffekts beobachtet.

Es wurde noch das Verhalten der α-Aminoisovaleriansäure untersucht. Eine Konzentration von 10 MM ist ohne Wirkung, bei 50 MM haben wir eine teilweise Aufhebung, bei 100 MM eine völlige Verhinderung des Wärmeeffektes. Zusatz von Äthyl- und Propylalkohol ist ohne Wirkung.

Der Wärmeeffekt zeigte sich auch bei dem noch konzentrierteren Sol. Das ursprüngliche Sol wurde auf $^2/_3$ eingeengt. Bei dieser Konzentration ist schon in der Kälte die Sd. etwa 6mal grösser als beim Ausgangssol. Diese starke Sd. nahm nun noch weiter zu, wenn man das Sol einige Sekunden auf 100° erhitzte. In einer Schicht von 3,5 mm trat bereits Blau 2. Ordnung auf. Diese Sd. konnte ebenfalls durch Zusatz von Elektrolyt zum Verschwinden gebracht werden. Es sind jetzt etwas grössere Mengen Elektrolyt nötig. Eine völlige Aufhebung der Sd., sowohl der durch Erhitzen gesteigerten, als auch der ursprünglichen trat hier erst bei 30 bis 40 MM KCl ein. Bei 5 MM haben wir eine teilweise Aufhebung der Sd. beim Erhitzen, es tritt noch Gelb 1. Ordnung auf.

Man hat den Eindruck, dass das Erhitzen auf die Sd. dieselbe Wirkung hat, als ob man das Sol konzentriert, als habe man eine Erhöhung der Kräfte, die zwischen den Teilchen wirken. Dieses drückt sich auch in der sehr grossen Zunahme der Sole an Zähigkeit und Elastizität beim Erhitzen aus.

Eine Deutung dieser merkwürdigen Verhältnisse ist zur Zeit noch nicht möglich. Man könnte vielleicht daran denken, dass die Hydrolyse eines Aluminumacetats dabei die wesentliche Rolle spiele. Jedoch zeigte ein Sol, dass 8 Tage dialysiert wurde, bei dem man also das Acetat weitgehend entfernt hatte, den Wärmeeffekt in ähnlicher Weise. Nicht ganz ausgeschlossen ist es, dass beim Erhitzen ein Adsorptionsrückgang stattfindet, eine Verminderung der an den Kolloidteilchen adsorbierten Ionen und damit eine Verminderung des ζ-Potentials. Dies hätte vielleicht weiter zur Folge, dass sich die Teilchen umgruppieren, die Kräfteverteilung zwischen ihnen eine andere wird,

und dass dieser Zustand empfindlicher ist. Beim Abkühlen stellt sich wieder das Adsorptionsgleichgewicht ein und damit wieder der ursprünglich stabilere Zustand mit geringer Sd. Die Wirkung des Erhitzens wäre dann in mancher Hinsicht ähnlich, als ob man Elektrolyt zusetzt. Auch da rechnet man ja mit einer Veränderung der elektrokinetischen Doppelschicht. Zusatz von geringen Mengen Elektrolyt zu dem erhitzten und dadurch empfindlich gewordenen Sol bedingte dann eine rasche Einstellung des ursprünglichen Adsorptionsgleichgewichts und damit eine Rückkehr zum alten Zustand. Wenn schon geringe Mengen Elektrolyt dem Sol zugefügt sind, tritt die Wärmedoppelbrechung überhaupt nicht auf. Das könnte damit erklärt werden, dass der Adsorptionsrückgang überhaupt nicht merkbar stattfindet, wenn die Ionenkonzentration in der Zwischenflüssigkeit einen bestimmten Betrag überschreitet.

Dieser Erklärungsversuch würde die Wärmedoppelbrechung mit der Elektrolytdoppelbrechung verknüpfen und weiterhin einen Zusammenhang herstellen mit einer anderen ebenso merkwürdigen Erscheinung, der bei der Dialyse auftretenden Sd., die im nächsten Abschnitt behandelt werden wird.

Andere Einflüsse, die das Auftreten der Doppelbrechung bedingen.

Es sei noch kurz auf zwei weitere Erscheinungen eingegangen, die mit der Sd. in Zusammenhang stehen. Zunächst die Wirkung der Dialyse.

Durch Dialyse wird die Doppelbrechung des Ausgangssols um ein Vielfaches gesteigert. Das Sol wurde in Dialysierhülsen aus Pergamentmembran von Schleicher und Schüll 5 bis 8 Tage gegen strömendes destilliertes Wasser dialysiert. Die Sd. nahm dabei stetig zu. Nach 3 Tagen war schon Rot 1. Ordnung bei einer Schichtdicke von 3·5 mm, nach 4 Tagen schon Rot 2. Ordnung bei 5·5 mm zu sehen, während das Ausgangssol bei derselben Schichtdicke nur Weiss 1. Ordnung aufwies. In weiteren 3 Tagen nahm die Sd. nicht mehr merklich zu.

Diese so ausserordentlich gesteigerte Sd. zeigte überhaupt kein Abklingen, d. h. kein Zurückgehen der Sd. bei Aufhören des Fliessens. Selbst nach 3 Wochen langem ruhigen Stehen war das Sol noch ebenso stark doppelbrechend, ohne dass es vorher irgendwie zum Strömen gebracht oder auch nur erschüttert worden wäre. In dem dialysierten Sol bleibt also die einmal eingetretene Parallelordnung der Teilchen praktisch bestehen, während sie sonst nach Aufhören des Strömens mehr oder weniger rasch zurückgeht.

Gleichzeitig mit der Zunahme der Sd. war das Sol auch sehr viel zäher, aber noch nicht spontan thixotrop geworden.

Das dialysierte Sol zeigt auch den Wärmeeffekt. Beim Erhitzen auf 100° war noch eine weitere deutliche Erhöhung der Sd. zu beobachten.

Merkwürdig ist auch hier das Verhalten des dialysierten Soles Elektrolyten gegenüber. Die Sd. wird vermindert, bzw. vernichtet. Das geschieht schon bei ganz niedrigen Konzentrationen, ganz ähnlich und auch in derselben Grössenordnung wie bei der durch Erhitzen hervorgerufenen Sd.

Das Sol wird durch Dialyse überhaupt sehr empfindlich. Aufbewahren in gewöhnlichen Glasgefässen genügt, um es in kurzer Zeit so zu verändern, dass es von selbst erstarrt, dass sich Klümpchen an den Glaswänden bilden und das Sol bald zerstört wird. Doch ist das dialysierte Sol in Gefässen aus Jenaer-Glas ziemlich haltbar. Ganz geringe Elektrolytmengen, z. B. 12·5 MM *KCl*, rufen schon Thixotropie hervor. Konzentrationen von 100 MM verursachen schon völlige Zerstörung des Soles.

Das Verhalten Elektrolyten gegenüber wird aus der folgenden Tabelle ersichtlich. Die Versuche wurden so ausgeführt, dass zu 1 cm³ dialysierten Soles 1 cm³ Elektrolytlösung in kleinen Reagenzgläsern zugefügt wurde. Wenn man statt Salzlösung dieselbe Menge reinen Wassers nahm, war die Sd. noch sehr stark, es zeigte sich noch Gelb 1. Ordnung.

Tabelle 14. Einfluss von Elektrolyt auf das dialysierte Sol.

c in MM *KCl*	Optisches Verhalten	Mechanisches Verhalten
0·0	Gelb 1. Ordnung	erstarrt nicht
12·5	„ 1. „	„ in 7 Stunden
25	Grau 1. „	„ „ 3 Minuten
50	sehr schwache Sd.	„ „ 20 Sekunden
100	keine Sd.	ist völlig zerstört
300	„ „	„ „ „

Dem dialysierten Sol gegenüber verhalten sich also Elektrolyte gerade entgegengesetzt als dem Ausgangssol gegenüber. Hier rufen sie das Auftreten von Sd. hervor, dort hemmen oder vernichten sie eine bereits vorhandene Sd.

Ebenso wie bei dem am Schluss des letzten Abschnittes angegebenen Versuch einer Erklärung des Wärmeeffektes könnte man auch

hier daran denken, dass eine durch die Dialyse verursachte Verminderung des ζ-Potentials diese Erscheinung bedinge. In dem einen Fall würde durch Erhitzen ein reversibler, im anderen Falle durch Dialyse ein naturgemäss irreversibler Adsorptionsrückgang stattfinden. Denn Elektrolytzusatz bedingt nicht einfach eine Rückkehr zum ursprünglichen Zustand. Das dialysierte Sol ist viel empfindlicher geworden; es wird durch kleinere *KCl*-Konzentrationen zerstört als das ursprüng-Sol, wie aus einem Vergleich in Tabelle 14 und 1 hervorgeht. Eine befriedigendere Deutung der Erscheinung ist noch nicht möglich. Eingehende Untersuchungen am dialysierten Sol, besonders quantitativer Art, dürfte mehr Klarheit in diese Verhältnisse bringen.

Nicht weniger schwer zu deuten ist eine weitere Erscheinung: Der Einfluss von Metallen auf die Sd. Es wurde vor kurzem in einer Arbeit von H. Freundlich und W. Rawitzer[1]) festgestellt, dass Metalle einen beschleunigenden Einfluss auf die Erstarrungszeit thixotroper Sole ausüben. Eine ähnliche Metallwirkung wurde nun auch bei der Sd. gefunden. In ein ursprünglich isotrop erscheinendes Sol, das durch Verdünnen des Ausgangssoles auf das Vierfache hergestellt worden war, wurde ein Zinkstab gebracht. Es zeigte sich nach 8 Tagen eine sehr deutliche Sd., die noch weiter zunahm, Hand in Hand damit ging ein Zäherwerden des Soles, schliesslich erstarrte es thixotrop. Auch bei anderen Solkonzentrationen liess sich diese Wirkung feststellen.

Quantitative Messung der Elektrolytdoppelbrechung.

Zur Bestätigung des auf halbquantitativem Wege erhaltenen Bildes der Elektrolytdoppelbrechung wurden noch einige quantitative Messungen ausgeführt. Es zeigt sich noch deutlicher, wie stark die Zunahme der Sd. von der Konzentration der Elektrolyte abhängt.

Die Messungen wurden gemeinsam mit Herrn J. Meyer mit einer Apparatur durchgeführt, die demnächst in einer Arbeit von H. Zocher und J. Meyer beschrieben werden wird. Die Messung erfolgte bei einem bestimmten Geschwindigkeitsgefälle. Das Sol befand sich zwischen zwei Zylindern, von denen der innere in Ruhe war, während der äussere mit einer konstanten Umdrehungszahl rotierte. Das Geschwindigkeitsgefälle betrug 8·90 sec^{-1}.

Zur Messung der Sd. diente ein Soleil-Babinetscher Kompensator, der mit grünem Quecksilberlicht geeicht war ($\lambda = 546\ \mu\mu$). Die

---

1) Kolloidzeitschr. **41**, 102 (1927).

Werte sind in Trommelumdrehungen des Kompensators angegeben. 29·92 Umdrehungen entsprechen 1 λ. Die Schichtdicke betrug 2·03 cm. Die Absolutwerte der Sd. sind also aus den angegebenen durch Division mit 29·92 · 2·03 zu erhalten. Die Temperatur war 18°.

Das Ausgangssol zeigte einen Absolutwert an Sd. von 0·213, das auf das Doppelte verdünnte Sol einen Absolutwert von 0·032.

Es wurde die Zunahme an Sd. bei den Konzentrationen von 200, 250 und 275 MM KCl Endkonzentration gemessen, das ist noch unterhalb der optimalen Konzentration, die für KCl bei 300 MM liegt. Zu einem bestimmten Volumen, meist 10 cm³ Sol wurde dieselbe Menge einer Lösung von 400, 500 bzw. 550 MM KCl zugefügt, fest geschüttelt, eine entsprechende Menge in das Messgefäss gebracht und möglichst rasch gemessen. Die weiteren Messungen erfolgten nach entsprechenden Zeiten. Als 0-Wert wurde derjenige Wert genommen, den man erhält, wenn man statt mit der Salzlösung mit demselben Volumen Wasser verdünnt.

Die Messungen sind wenigstens im ersten Teil der Kurve gut reproduzierbar. Im weiteren Verlauf treten Störungen auf, die aufschlussreiche Einblicke in den Zusammenhang zwischen der Strömungsdoppelbrechung und der Thixotropie gewähren.

Es zeigte sich nämlich, besonders bei den Solen mit grösserem Elektrolytgehalt, dass nach anfänglich raschem Wachsen ein Stillstand und sogar ein Zurückgehen der Sd. eintrat. Das Geschwindigkeitsgefälle war hierbei immer konstant. Der Strömungsapparat ist ja ähnlich konstruiert wie das Couettesche Viskosimeter. Es kann also nicht sein, dass etwa durch das Zäherwerden des Soles das Geschwindigkeitsgefälle und damit der gemessene Betrag an Sd. vermindert würden. Die Abnahme der Sd. ist also nicht auf apparative Ursachen zurückzuführen, sondern muss in einer Zustandsveränderung des Soles begründet sein.

Der Parallelismus zwischen Sd. und Thixotropie scheint demnach gestört zu sein. Das Sol wird immer zäher, wobei sich für ein bestimmtes Gefälle ein bestimmter Endwert einstellt, wie auch mechanische Messungen an Fe_2O_2-Solen von H. Freundlich und W. Rawitzer gezeigt haben. Hand in Hand mit der Zunahme der Zähigkeit geht eine Zunahme der Sd., bis ein Punkt erreicht ist, bei dem die Sd. wieder zurückgeht, während die Zähigkeit weiter dem konstanten Endwert zustrebt.

Schüttelt man nun das Sol auf, d. h. vermindert man die Zähigkeit, so schnellt die Sd. momentan an, um dann langsam wieder zu sinken. Dieses Spiel wiederholt sich. Der Betrag an Sd., den das

Sol nach verschiedenen Zeiten beim Aufschütteln und möglichst raschen Messen erreicht, nimmt immer zu. Man musste demnach das Sol im weiteren Verlauf der Kurve vor jeder Messung tüchtig schütteln und möglichst rasch danach messen. Man erhält dann einen angenäherten Verlauf der Zunahme der Sd. mit der Zeit.

Schüttelt man aber das Sol zu heftig, so kann auch die entgegengesetzte Wirkung eintreten: Ein Zurückgehen der Sd. Das ist besonders deutlich der Fall bei der niederen Elektrolytkonzentration von 200 MM *KCl*.

Eine Deutung dieser eigenartigen Zusammenhänge wird erst im nächsten Abschnitt versucht. Hier sei nur der tatsächliche Befund mitgeteilt.

Tabelle 15. Zunahme der Sd. bei Zusatz von 275 MM *KCl*.

Zeit in Minuten, von Anfang an gerechnet	Bemerkungen	Sd.
0	—	1·75
8	—	4·7
15	—	8·8
24	—	14·6
30	—	17·2
38	—	19·2
70	—	16·7
85	—	15·9
86*	Sol wurde aufgeschüttelt	—
105	—	28·4
108	aufgeschüttelt	—
	9 Minuten darauf	30·4
	38 „ „	16·7
165	aufgeschüttelt	—
	10 Minuten danach	31·7
	60 „ „	19·5
	72 „ „	12·4
262	aufgeschüttelt	—
	8 Minuten darauf	30·3
	70 „ „	13·0
332	aufgeschüttelt	—
	13 Minuten darauf	32·3
1545	aufgeschüttelt	—
	12 Minuten darauf	39·5
	16 „ „	30·0
	20 „ „	23·0
	85 „ „	12·8

Es wurde bei der Messung andauernd rotiert, nur nachts war das Sol in Ruhe. Der Einfluss des Rotierens auf die Zunahme der Sd. scheint nicht sehr gross zu sein, er wäre aber noch besonders zu untersuchen.

Besonders aus dem letzten Wert geht hervor, wie ausserordentlich rasch die Sd. bei Überhandnehmen der Zähigkeit abnimmt. Der erste gemessene Wert nach dem letzten Aufschütteln von 39·5 liegt natürlich schon viel niedriger, als der Sd. unmittelbar nach dem Aufschütteln entspricht. Es waren ja 12 Minuten seitdem verstrichen und in weiteren 4 Minuten war die Sd. schon auf 30·0 gesunken. Der Wert unmittelbar nach dem Aufschütteln dürfte etwa 50 betragen.

Schüttelt man dieses Sol, dessen Sd. infolge der erhöhten Zähigkeit so gering geworden ist, wieder auf, so erhält man wieder den hohen Betrag, der nun auch wieder rasch abnimmt usw.

Daraus geht hervor, dass die Zähigkeit und das Auftreten der Sd. nicht Ausdruck einer und derselben Zustandsveränderung des Soles

Tabelle 16. Zunahme der Sd. bei Zusatz von 250 MM *KCl*.

Zeit in Minuten, von Anfang an gerechnet	Bemerkungen	Sd.
0	—	1·75
15	—	2·73
25	—	4·98
46	—	9·33
65	—	14·35
97	—	19·2
112	—	19·0
125	aufgeschüttelt	—
	10 Minuten danach	19·5
	40 „ „	23·5
	65 „ „	20·2
	100 „ „	19·0
265	aufgeschüttelt	—
	10 Minuten danach	29·4
	30 „ „	29·4
	95 „ „	19·2
1425	aufgeschüttelt	—
	10 Minuten danach	41·0
	20 „ „	41·2
	45 „ „	31
	75 „ „	20·8
	135 „	19·2

sein können. Es sieht so aus, als ob eine Veränderung des Soles, die für das Auftreten der Sd. bedingend ist, stetig fortschreitet bis zu einem Endzustand, unbekümmert um die Zähigkeit; dass aber das Auftreten der Sd. selbst durch zu grosse Zähigkeit weitgehend gehemmt werden kann.

Tabelle 17. Zunahme der Sd. bei Zusatz von 200 MM *KCl*.

Zeit in Minuten, von Anfang an gerechnet	Bemerkungen	Sd.
0	—	1·75
20	—	1·50
30	—	1·75
45	—	2·15
90	—	3·50
150	—	6·10
244	—	9·8
300	—	13·2
390	—	15·1
1455	fest geschüttelt	—
	10 Minuten danach	21·4
	20 „ „	22·1
	340 „ „	26·7
2805	fest geschüttelt	—
	10 Minuten danach	28·1
	150 „ „	34·0
4260	nicht geschüttelt	—
	vorsichtig eingefüllt	38·9
4265	fest geschüttelt	33·6
	50 Minuten danach	34·1
	90 „ „	36·0
	180 „ „	37·0
	250 „ „	36·3
7200	vorsichtig geschüttelt	—
	10 Minuten danach	46·5
	90 „ „	42·3
	150 „ „	39·2
	210 „ „	35·7
7425	etwas stärker geschüttelt	49·3
7440	3 Min. möglichst fest geschüttelt	29·0
	120 Minuten danach	34·6

Bei der Messung des Soles mit 200 *KCl* haben wir einen ähnlichen Einfluss der Zähigkeit, doch ist er schon viel geringer.

Noch etwas geringer ist der Einfluss der Zähigkeit bei der Konzentration von 200 MM *KCl*. Hier macht sich aber der andere Umstand mehr geltend, dass nämlich durch zu starkes Schütteln die Sd. vermindert wird.

Dieses Verhalten, dass die Sd. durch starkes Schütteln zurückgeht, ist sehr bedeutsam. Es seien die letzten Werte der Tabelle besonders hervorgehoben; sie zeigen, wie sich das 5 Tage alte Sol verhält, bei dem der Endwert der Sd. bereits erreicht war. Das Sol war zwei Tage in Ruhe gewesen und nahezu erstarrt. Bei sehr vorsichtigem, möglichst erschütterungsfreiem Einfüllen in das Messgefäss — das Sol wurde nachts stets aus dem Messgefäss herausgenommen und in besonderen Gefässen aufbewahrt — war die Sd. infolge der grossen Zähigkeit sehr gering. Bei vorsichtigem Schütteln, also einer Verminderung der Zähigkeit, war der Wert auf 45·5 angeschnellt. Dieser Wert sank wieder infolge der wachsenden Zähigkeit. Schüttelt man nun etwas fester, aber noch vorsichtig, so zeigt sich ein noch höherer Wert, nämlich 49·3. Schüttelt man aber sehr kräftig, so sinkt die Doppelbrechung bis auf 29·0; sie erholt sich dann im Laufe von 2 Stunden auf 34·6.

In diesem Falle hat das Schütteln eine einschneidendere Wirkung auf den Solzustand. Was sich im Laufe der Zeit im Sole gebildet hat, und dessen Ausdruck eben die Sd. ist, das wird durch zu heftiges Schütteln gewissermassen wieder aufgetrennt. Das Sol wird in einen früheren Zustand zurückversetzt, der Endzustand stellt sich erst wieder ein.

Zusammenhang zwischen Thixotropie und Strömungsanisotropie.

Der Parallelismus zwischen dem Auftreten der Thixotropie und der Strömungsanisotropie ist, wie gezeigt, sehr weitgehend. Bei dem hier untersuchten Crumschen Sol haben wir folgende Übereinstimmung:

Beide Erscheinungsgruppen treten nur bei einem bestimmten und zwar ziemlich hohen Konzentrationsbereich des Soles auf. Elektrolyte erzeugen in demselben Konzentrationsintervall Doppelbrechung, in dem das Sol thixotrop wird. In beiden Fällen zeigt sich ein Maximum der Wirkung. Schutzstoffe, die die Erstarrungsgeschwindigkeit der Sol-Gelumwandlung herabsetzen, hemmen auch das Auftreten der Sd. In beiden Fällen zeigt sich ein Parallelismus mit der Traubeschen Regel; Alanin wirkt in beiden Fällen stärker hemmend als Glykokoll. Erhitzen des Soles hat eine Erhöhung der Erstarrungsgeschwindigkeit und ein rascheres Wachsen der Sd. zur Folge, sowie eine Erhöhung der Zähigkeit und

der Sd. Metalle wirken verfestigend auf Sole und erzeugen Sd. Durch Dialyse wird die Sd. des Soles enorm gesteigert und die Zähigkeit [1]) nimmt ausserordentlich zu. Die Verhältnisse, die sich bei der quantitativen Messung der Elektrolytwirkung zeigten, sollen später besprochen werden.

Diesem weitgehenden Parallelismus, der sich bei der Untersuchung des Crumschen Sols gezeigt hat, steht die Tatsache gegenüber, dass auch andere Sole, bei denen keine Sd. beobachtet wird oder durch Elektrolyte erzeugt werden kann, thixotrope Eigenschaften haben können. So z. B. eignet sich das nach Willstätter aus Aluminiumhydroxydgel B durch Peptisation mit 1%iger Salzsäure dargestellte Sol [2]) sehr gut zu Untersuchungen über Thixotropie, wie aus folgender Tabelle hervorgeht. 1 cm³ dieses Soles wurde mit 1 cm³ *KCl*-Lösung versetzt.

Tabelle 18.

c in MM *KCl* im Liter	Erstarrungsgeschwindigkeit in Sekunden
150	3000
300	23
600	1

Dabei wurde das völlig wasserklare Sol nur geringfügig getrübt.

Die beiden erwähnten Sole unterscheiden sich am auffallendsten durch die verschieden lange Zeit, die sie zu ihrer Bildung gebrauchen. Das Crumsche Sol, das durch langsame Hydrolyse des Aluminiumdiacetats bei gelinder Temperatur entsteht, gebraucht mehrere (etwa 6) Wochen dazu. Das Sol nach Willstätter dagegen bildet sich aus dem Gel fast momentan. Es ist selbstverständlich, dass so verschiedenen Bildungszeiten eine verschiedene Gestalt der Primärteilchen entsprechen muss. Im Crumschen Sol kann sich in der längeren Zeit die Ordnungsgeschwindigkeit [3]) stark geltend gemacht haben und es sind sicher grössere und ausgeprägtere Primärteilchen oder kleine Kriställchen entstanden. In dem durch Peptisation erhaltenen Sol nach Willstätter werden in

---

[1]) Nach den Versuchen von Freundlich und Rawitzer besteht keine scharfe Trennung zwischen dem Sol- und dem Gelzustand, ein Sol geht bei zunehmender Zähigkeit kontinuierlich in den Gelzustand über. Eine starke Zunahme der Zähigkeit ist also ein Mass dafür, dass das Sol Neigung hat, thixotrop zu sein.

[2]) Das Gel B erhält man durch Eintragen einer siedenden Lösung von $Al_2(SO_4)_3$ in eine konzentrierte Ammoniaklösung, kurzes Erwärmen der Lösung und öfteres Auswaschen des Niederschlags zuerst mit NH_3, dann mit H_2O.

[3]) Siehe Haber, Ber. d. D. Chem. Ges. **55**, 1717 (1922).

der kurzen Zeit wohl kaum irgendwie besonders gestaltete Teilchen entstanden sein, die Ordnungsgeschwindigkeit konnte sich neben der Häufungsgeschwindigkeit nicht bemerkbar machen; die Teilchen werden sicher auch äusserst klein sein. Es lässt sich leicht zeigen, dass es für das Zustandekommen der Sd. immer auf die Gestalt der Primärteilchen ankommt. Gleichgültig, welche Vorstellungen man sich für das Zustandekommen der Sd. macht, ob man eine Veränderung der Kräfte zwischen den Teilchen oder eine Veränderung der Teilchengrösse annimmt. In dem einen Fall macht man die Primärteilchen selbst für die Sd. verantwortlich, im anderen Fall die aus diesem entstandenen grösseren Teilchenkomplexe.

Das Willstättersche Sol kann aber wohl thixotrop sein. Denn für die Veränderungen des Soles, deren Ausdruck die Thixotropie ist, scheint die Gestalt der Primärteilchen von geringerer Bedeutung zu sein.

Welche Vorstellungen kann man sich nun von den Veränderungen machen, die das Sol bei Zusatz von Elektrolyt erleidet und deren Ausdruck die Thixotropie und bei geeigneter Gestalt der Primärteilchen auch die Sd. ist?

Wir kehren zu dem Crumschen Sol zurück und betrachten zunächst nur die Elektrolytwirkung auf das Sol.

Wie eben erwähnt, kann man an eine Veränderung der Teilchengrösse oder an eine Veränderung der Kräfte zwischen den Teilchen denken. Der Sitz der letzteren ist wohl nach Haber[1]) die elektrokinetische Doppelschicht der Teilchen und man muss wohl mit einer Verminderung des ζ-Potentials dabei rechnen. Nimmt man zunächst eine Veränderung der Kräfte an, so fragt sich weiter, ob man bei der Erklärung dieser Erscheinung mit dieser Veränderung allein auskommt, oder ob man annehmen muss, dass die Teilchen weiterhin sich zu grösseren Verbänden zusammenlagern. Der primäre Vorgang ist aber wohl in beiden Fällen eine Veränderung der Kräfte zwischen den Teilchen. Es sieht zunächst so aus, als ob es genügte, lediglich eine Veränderung dieser Kräfte anzunehmen. Die Ähnlichkeit, die sich bei der Elektrolytwirkung mit der gewöhnlichen Koagulation ergibt, braucht nicht zu bedeuten, dass man es mit einer Art Koagulation zu tun hat. Denn auch bei der Koagulation hat man ja primär mit einer derartigen Veränderung der Kräfte zwischen den Teilchen zu rechnen.

Jedoch ist mit dieser Vorstellung die Tatsache schwer zu vereinen, dass sich Veränderungen, die das Sol erleidet, sehr langsam vollziehen.

---

[1]) Journ. of Franklin-Institut **199**, 437 (1925).

Unter bestimmten Bedingungen erreicht die Sd. erst nach Tagen und Wochen ihren Endwert. Auch die Reversibilität der Sol-Gelumwandlung ist so schwer zu erklären. Es ist doch wahrscheinlicher, dass die Teilchen unter dem Einfluss von Elektrolyten sich aneinanderlagern, vielleicht in ganz lockerer Weise. Man kann dann an die Vorstellungen anknüpfen, die Zocher über die Thixotropie beim Fe_2O_3-Sol entwickelt hat[1]).

Durch das Spiel anziehender und abstossender Kräfte, die sich in einem bestimmten Punkte die Wage halten, werden die Teilchen mehr und mehr in diesen Gleichgewichtslagen eingefangen. Je mehr Elektrolyt das Sol enthält, desto dünner wird die Ionenhülle um das Teilchen, desto näher an das Teilchen liegen die Gleichgewichtsstellen. Das Kräftegefälle wird steiler, und es ist desto schwerer, ein Teilchen durch die Kräfte der Brownschen Bewegung wieder zu entfernen. Der zeitliche Vorgang ist der, dass immer mehr Teilchen in den Gleichgewichtslagen festgehalten werden. Es nimmt also die Zahl der so gebundenen Teilchen zu. Es entstehen immer grössere solcher Teilchengruppierungen, während das Sol an anderen Stellen verarmt. Diese Gebilde durchziehen ketten- oder flächenartig das ganze Sol und verleihen ihm ein immer festeres Gefüge.

Nun die Sd. Diese nimmt ebenfalls mit der Zahl der gebundenen Teilchen zu. Die Teilchen sind in den Gebilden näher aneinander gedrängt, sie beeinflussen sich gegenseitig mehr, es sind die Bedingungen dafür geschaffen, dass durch eine Zugkraft, durch das Anlegen eines Geschwindigkeitsgefälles die Teilchengruppierungen deformiert und dadurch die Teilchen gedreht werden und sich parallel richten können.

Aber mit diesem vielleicht befriedigenden Bilde steht die Tatsache in Widerspruch, die sich bei der quantitativen Untersuchung ergeben hat, dass nämlich Zähigkeit und Sd. nicht immer parallel gehen. Sie tun das nur am Anfang, dann kommt ein Punkt, in dem die Sd. wieder zurückgeht, während die Zähigkeit einem bei dem bestimmten Geschwindigkeitsgefälle konstanten Endwert zustrebt. Man muss also wohl zwei Faktoren bei der Zustandsveränderung des Soles annehmen, eine, deren Ausdruck mehr die Zähigkeit und eine, die mehr für das Auftreten der Sd. bedingend ist. Diese überlagern sich gegenseitig.

Es bietet sich hier nun die Möglichkeit, zwischen der Art der Bindung und zwischen der Zahl der gebundenen Teilchen zu unterscheiden. Man kann vielleicht so sagen: Je höher die Zahl der ein-

[1]) In der Arbeit von Freundlich und Rosenthal, Zeitschr. f. physik. Chemie 121, 465 (1926).

gefangenen Teilchen, desto höher die Sd. und desto höher die Zähigkeit. Ferner, je starrer die Bindung zwischen den Teilchen, desto grösser die Zähigkeit und Festigkeit, desto geringer aber die Drehbarkeit der Teilchen, desto geringer also die beobachtete Sd.

Schüttelt man nun das Sol auf, so bewirkt man eine Lockerung der Bindung der Teilchen. Diese werden also wieder leichter drehbar, während die Zahl der gebundenen Teilchen weniger beeinflusst wird. Nur wenn man zu stark schüttelt, geht auch die Sd. zurück, man hat also wahrscheinlich ein Zerreissen dieser Teilchengruppierungen, ein Absprengen von Teilchen. Diese finden sich langsam wieder zusammen: die Sd. nimmt wieder zu. Ein derartiges Zurückgehen der Sd. findet sich besonders bei der niederen Elektrolytkonzentration von 200 MM *KCl*. Bei geringerem Elektrolytgehalt ist die Festigkeit des Soles überhaupt geringer, wie von Freundlich und Rawitzer festgestellt wurde. Die Teilchen halten nicht so fest zusammen, ein Zerreissen der Bindungen beim Schütteln ist leichter möglich. Bei ganz hohen Elektrolytgehalten sind die Kräfte, die die Teilchen aneinanderhalten, wohl so stark, dass sie auch durch Schütteln nicht mehr zu lockern sind. Das Sol ist nicht mehr thixotrop, es ist auch nicht mehr doppelbrechend: Die Teilchen sind zu starr miteinander verbunden, als dass sie noch gedreht und parallel gerichtet werden könnten.

Ist vielleicht dieses Bild über die Elektrolytwirkung ganz befriedigend, so ist die Deutung der Vorgänge, die sich beim Erhitzen und bei der Dialyse des Soles abspielen, äusserst schwer. Vielleicht kann man diese beiden Erscheinungen mit der Elektrolytwirkung verknüpfen, indem man, wie oben schon gesagt, annimmt, dass in allen Fällen der primäre Vorgang eine Veränderung des ζ-Potentials ist. In dem einen Fall wird dies erreicht durch Zusatz grosser Elektrolytmengen, in dem anderen durch Verminderung der an den Teilchen adsorbierten Ionen. Ein solcher Adsorptionsrückgang vollzöge sich dann sowohl beim Erhitzen als auch bei der Dialyse. Der Unterschied in den beiden Erscheinungen ist der, dass die Wirkung des Erhitzens umkehrbar ist, die der Dialyse nicht. Es sieht so aus, als ob beim Erhitzen eine Umgruppierung der Teilchen stattfindet, die wieder zurückgeht. Die Umgruppierung, die bei der Dialyse eintritt, ist dagegen nicht ohne weiteres umkehrbar. Wäre sie umkehrbar, sollte man erwarten, dass eine kleine Menge Elektrolyt die Sd. zerstört, eine grössere sie wieder hervorruft, eine noch grössere sie aufhebt. Dagegen wirken Elektrolyte in dem ganzen Konzentrationsbereich bis dahin, wo sie eine Zerstörung des Soles hervorrufen, die Sd. hemmend oder aufhebend.

Die eigenartige Elektrolytwirkung, dass nämlich geringe Mengen Elektrolyt die Sd. aufheben, ist im Falle des Erhitzens noch leichter erklärbar. Hier kann vielleicht die folgende allgemeine Betrachtung zum Verständnis beitragen. Da wir es merklich mit einwertigen Anionen zu tun haben, nehmen wir an, dass das ζ-Potential in Abhängigkeit von der Konzentration, wie meist, ein Maximum durchläuft. In Fig. 1 ist ζ in der Abhängigkeit zu der adsorbierten Menge a, statt, wie sonst üblich, in der von der Konzentration in der Lösung c dargestellt. Da die Sd. im allgemeinen um so grösser sein wird, je näher die Teilchen aneinander rücken, je kleiner also das ζ-Potential ist, so wird die Sd.-a-Kurve der ζ-a-Kurve antibat verlaufen. In dem Ausgangssol möge man sich in dem mit × bezeichneten Punkt in der Nähe des Maximums bzw. Minimums befinden. Eine Erhöhung der Elektrolytkonzentration hat ein Abfallen des ζ und eine Zunahme des Sd. zur Folge. Eine Verminderung der adsorbierten Menge a bei Erhöhung der Temperatur bewirkt ebenfalls ein Zurückgehen des ζ und ein Steigen der Sd. Fügt man nun wieder wachsende Mengen Elektrolyt hinzu, so sinkt die Sd. wieder, durchläuft ein Minimum und steigt wieder an.

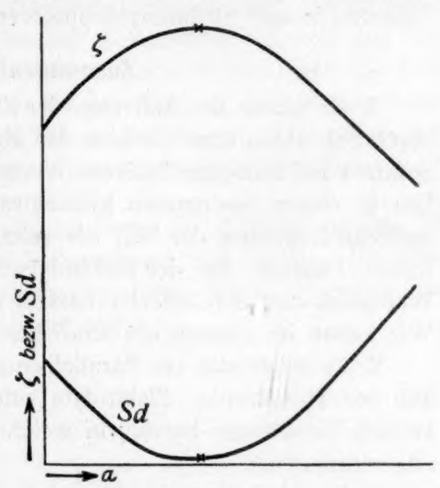


Fig. 1.

Wir haben hier wiederum die merkwürdige Erscheinung, dass ein bestimmter Stoff, wie so oft in der Kolloidchemie, die entgegengesetzte Wirkung hervorrufen kann, je nach den Konzentrationsbedingungen. Ein Beispiel dafür sind die „unregelmässigen Reihen", wo Elektrolyte bei niederer Konzentration entladend, bei höherer aufladend wirken. Ferner die Tatsache, dass hydrophile Kolloide bei geringer Konzentration sensibilisieren, bei höherer schützen können. Ebenso haben wir hier die Erscheinung, dass Elektrolyte in sehr geringer Konzentration eine bestimmte Sd. zerstören, bei grösserer sie hervorrufen und bei noch grösserer sie wieder aufheben können.

Wie man dagegen die Elektrolytwirkung im Falle der Dialyse erklären soll, ist noch gar nicht abzusehen. Man könnte zunächst denken,

dass die Darstellung der Fig. 1 auch hier genügt: bei der Dialyse nimmt die adsorbierte Menge ab, die Sd. steigt demgemäss; bei Elektrolytzusatz nimmt a wieder zu, und man kehrt zum Minimum der Sd. zurück. Aber bei weiterem Zusatz von Elektrolyt gelangt man nicht wieder ins Bereich grösserer Sd., sondern das Sol wird zerstört; ein Zeichen, dass durch die Dialyse eine entscheidende Veränderung eingetreten ist, die nicht durch Elektrolytzusatz rückgängig gemacht werden kann. Eine eingehende Untersuchung des Einflusses der Dialyse und der dabei entstehenden Strukturveränderungen der Al_2O_3-Teilchen, wobei man neben dem ζ-Potential wohl auch ihre Depolarisation verfolgen wird, dürfte vielleicht zum Verständnis der Zusammenhänge zwischen Thixotropie und Strömungsdoppelbrechung beitragen.

Zusammenfassung.

1. Es wurde das Auftreten der Strömungsdoppelbrechung (Sd.) bei Al_2O_3-Sol unter dem Einfluss der Konzentration und des Elektrolytzusatzes auf halbquantitativem Wege untersucht. Die Elektrolyte wirken in einem bestimmten Konzentrationsbereich. Es zeigt sich eine zeitliche Zunahme der Sd., die sehr stark von der Elektrolytkonzentration abhängt. Bei der Elektrolytwirkung ist ein starker Einfluss der Wertigkeit und der Absorbierbarkeit des wirksamen Ions zu erkennen. Wir haben im grossen ein ähnliches Bild wie beim Benzopurpurinsol.

2. Es zeigte sich ein Parallelismus zwischen dem Auftreten der Sd. und der Thixotropie. Elektrolyte rufen in demselben Konzentrationsbereich Thixotropie hervor, in welchem sie eine rasche Zunahme der Sd. verursachen.

3. Das Auftreten der Sd. wird durch Schutzstoffe, wie Gelatine, Aminosäuren usw., gehemmt, ebenso wie diese die Erstarrungsgeschwindigkeit herabsetzen.

4. Es wurde der Einfluss des Erhitzens auf die Doppelbrechung des elektrolythaltigen und des Ausgangssoles untersucht. Erhitzen bewirkt in dem elektrolythaltigen Sol völlige Aufhebung der Sd. Diese kehrt beim Abkühlen langsam wieder. Also ein äusserlich ähnliches Verhalten wie beim Benzopurpurinsol. Die Wirkung auf das reine Sol ist entgegengesetzt. Hier nimmt die Sd. durch Erhitzen sehr zu. Die Sd. wird dann durch geringe Mengen Elektrolyt zum Verschwinden gebracht. Enthielt das Sol schon vorher diese geringen Mengen Elektrolyt (etwa 10 MM), so trat die Erhöhung der Sd. gar nicht auf.

5. Durch Dialyse wird die Sd. des Soles ausserordentlich gesteigert. Auch diese Sd. wird durch geringe Mengen Elektrolyt aufgehoben.

6. Zur Bestätigung der halbquantitativen Untersuchung über die Elektrolytwirkung wurden einige quantitative Messungen ausgeführt. Dabei zeigte sich eine eigenartige Abhängigkeit der Sd. von der Zähigkeit des Soles. Bei zu grosser Zähigkeit wird die Sd. vermindert. Verringert man die Zähigkeit durch Schütteln, wird die Sd. erhöht. Schüttelt man zu stark, geht die Sd. zurück.

7. Es wurde ein weitgehender Parallelismus zwischen den Erscheinungen der Sd. und der Thixotropie festgestellt und versucht, beide Erscheinungsgruppen miteinander zu verknüpfen. Die Abhängigkeit ist nicht derart, dass die eine Erscheinung die andere bedingt. Es kann ein Sol thixotrop sein, ohne gleichzeitig doppelbrechend zu sein. Hierzu ist noch eine besondere Gestalt der Primärteilchen nötig. Es ist wahrscheinlich, dass zwei Faktoren bei der Zustandsveränderung des Sols unter dem Einfluss von Elektrolyten eine Rolle spielen, etwa die Zahl der gebundenen Teilchen und die Art der Bindung, von denen beide Faktoren die Zähigkeit im gleichen Sinne beeinflussen, während die Sd. von dem einen günstig, von dem anderen ungünstig beeinflusst wird.

Herrn Professor Freundlich und Herrn Dr. Zocher möchte ich noch für die Anregung zu dieser Untersuchung und für das stete Interesse, das sie meiner Arbeit entgegenbrachten, sowie die wertvollen Ratschläge meinen ergebensten Dank sagen.

Präzisionsbestimmungen der Gitterkonstanten der Verbindungen *MgO, MgS, MgSe, MnO* und *MnSe*.

Von

Einar Broch.

(Eingegangen am 3. 5. 27.)

Nach einem Vorschlage von Herrn Prof. Dr. V. M. Goldschmidt habe ich die Gitterkonstanten der Verbindungen *MgO*, *MgS*, *MgSe*, *MnO* und *MnSe* bestimmt. Der Zweck der Untersuchung war die Ermittlung eines genügend genauen Zahlenmaterials für V. M. Goldschmidts kristallochemische Untersuchungen. Die gefundenen Gitterkonstanten sind daher bereits in V. M. Goldschmidt, Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente VIII, zitiert.

Die Bestimmung der Gitterkonstanten geschah nach der Pulvermethode. Nach R. W. G. Wyckoff wurden die Substanzen mit etwa der gleichen Menge Steinsalz vermischt. Bezüglich der Apparatur und Auswertung der Diagramme verweise ich auf frühere Mitteilungen aus dem Mineralogischen Institute in dieser Zeitschrift[1]. Die Präparate wurden von Herrn Prof. V. M. Goldschmidt hergestellt[2].

Da die Messung des Magnesiumsulfids eine wesentlich höhere Gitterkonstante ergab, als von einer älteren Untersuchung angegeben war[3], haben sowohl Prof. V. M. Goldschmidt, wie ich selbst, an mehreren verschiedenen Präparaten Präzisionsbestimmungen ausgeführt, die zu übereinstimmenden Gitterkonstanten führten.

Nach den angegebenen Dichten erhält man vier Moleküle im Elementarwürfel[4].

Da alle Aufnahmen das Bild eines flächenzentrierten Raumgitters zeigen, kommen nach der Raumgruppentheorie nur die folgenden zwei

---

[1] Zeitschr. f. physik. Chemie **119**, 201 (1926), sowie **123**, 134 (1926). Die Auswertung der Präzisionsaufnahmen ist von T. Barth und G. Lunde beschrieben worden, Zeitschr. f. physik. Chemie **121**, 78 (1926).

[2] Loc. cit.

[3] Holgersson, Zeitschr. f. anorg.. Chemie **126**, 179 (1923).

[4] Es wird wegen der Analogie mit den anderen Aufnahmen auch bei *MgSe* vorausgesetzt, dass die Elementarzelle vier Moleküle enthält.

Strukturmöglichkeiten in Betracht (es wird strukturelle Gleichwertigkeit der vier Kationen und Anionen vorausgesetzt):

$$\text{I.}\quad K\ (0\,0\,0)\ (\tfrac{1}{2}\,\tfrac{1}{2}\,0)\ (\tfrac{1}{2}\,0\,\tfrac{1}{2})\ (0\,\tfrac{1}{2}\,\tfrac{1}{2}),$$
$$A\ (\tfrac{1}{2}\,\tfrac{1}{2}\,\tfrac{1}{2})\ (\tfrac{1}{2}\,0\,0)\ (0\,\tfrac{1}{2}\,0)\ (0\,0\,\tfrac{1}{2}).$$
$$\text{II.}\quad K\ (0\,0\,0)\ (\tfrac{1}{2}\,\tfrac{1}{2}\,0)\ (\tfrac{1}{2}\,0\,\tfrac{1}{2})\ (0\,\tfrac{1}{2}\,\tfrac{1}{2}),$$
$$A\ (\tfrac{1}{4}\,\tfrac{1}{4}\,\tfrac{1}{4})\ (\tfrac{1}{4}\,\tfrac{3}{4}\,\tfrac{3}{4})\ (\tfrac{3}{4}\,\tfrac{1}{4}\,\tfrac{3}{4})\ (\tfrac{3}{4}\,\tfrac{3}{4}\,\tfrac{1}{4}).$$

Fall I entspricht einer Steinsalzstruktur, Fall II einer Zinkblendestruktur.

Die Intensitäten habe ich nach dem üblichen Ausdruck

$$J \sim \frac{A^2 + B^2}{h^2 + k^2 + l^2} \cdot j$$

berechnet; das Streuvermögen wurde proportional der Atomnummer gesetzt. Die Intensitätsberechnungen zeigen, dass nur die Steinsalzstruktur zu voller Übereinstimmung führt.

Die Ergebnisse der Ausmessung der Diagramme sind in den folgenden Tabellen mitgeteilt. Um genaueste Werte der Gitterkonstanten zu erhalten, wurden nur gut messbare α-Linien berücksichtigt.

Tabelle 1. Magnesiumoxyd + Steinsalz[1] (Präparat 1).
Kameradurchmesser: 57·40 mm. Kupferstrahlung: $Cu_{K\alpha} = 1{\cdot}539$ Å.

$2d - s$	Steinsalz			Magnesiumoxyd			
	hkl	φ'	φ	φ'	φ	$10^5 \cdot \sin^2 \varphi$	hkl
32·2	200	16·07	15·87				
43·5				21·71	21·46	4 · 3346	200
46·1	220	23·01	22·75				
57·2	222	28·55	28·27				
63·1				31·49	31·15	8 · 3345	220
67·2	400	33·54	33·16				
76·4	420	38·13	37·70				
79·6				39·73	39·31	12 · 3345	222
85·1	422	42·47	42·06				
95·2				47·51	47·01	16 · 3344	400
102·6	440	51·21	50·67				
111·0				55·40	54·87	20 · 3344	420
111·5	{600, 442}	55·65	55·12				

$\sin^2 \varphi = 0{\cdot}03344\ (h^2 + k^2 + l^2)$. $\quad a_\omega = 4{\cdot}208 \pm 0{\cdot}001$ Å.

Dichte, ber.: **3·57**; (3·61 Clarke, Schröder).

---

[1] In dieser und nachfolgenden Tabellen bedeutet $2d$ den gemessenen Abstand der Aussenkanten zweier gleichwertigen Linien, s die Stäbchendicke 1·1 mm, φ' die mittels $2d - s$ und Kameradurchmesser erhaltenen rohen Glanzwinkel, φ korrigierte Glanzwinkel (für Steinsalz theor. Glanzwinkel). Abstände und Winkel sind in Millimeter und Graden gemessen.

Tabelle 2. Magnesiumoxyd + Steinsalz (Präparat 2).
Kameradurchmesser: 57·40 mm. Kupferstrahlung: $Cu_{K\alpha} = 1{\cdot}539$ Å.

$2d - s$	Steinsalz			Magnesiumoxyd			
	hkl	φ'	φ	φ'	φ	$10^5 \cdot \sin^2 \varphi$	hkl
33·4	200	16·67	15·87				
44·9				22·41	21·47	4 · 3349	200
47·5	220	23·71	22·75				
58·6	222	29·25	28·27				
64·5				32·19	31·15	8 · 3345	220
68·6	400	34·24	33·16				
77·8	420	38·83	37·70				
81·1				40·48	39·31	12 · 3346	222
86·7	422	43·27	42·06				
96·7				48·26	47·03	16 · 3346	400
104·0	440	51·91	50·67				
112·3				56·05	54·87	20 · 3344	420
112·8	{600, 442}	56·30	55·12				

$\sin^2 \varphi = 0{\cdot}03345\ (h^2 + k^2 + l^2)$. $a_\omega = \mathbf{4{\cdot}207 \pm 0{\cdot}002}$ **Å.**

Tabelle 3. Magnesiumsulfid + Steinsalz (Präparat 1).
Kameradurchmesser: 57·65 mm. Kupferstrahlung: $Cu_{K\alpha} = 1{\cdot}539$ Å.

$2d - s$	Steinsalz			Magnesiumsulfid			
	hkl	φ'	φ	φ'	φ	$10^5 \cdot \sin^2 \varphi$	hkl
32·5	200	16·15	15·87				
35·3				17·54	17·24	4 · 2196	200
46·5	220	23·11	22·75				
50·6				25·15	24·79	8 · 2198	220
57·6	222	28·62	28·27				
63·0				31·31	30·94	12 · 2204	222
67·5	400	33·54	33·16				
74·1				36·82	36·37	16 · 2198	400
76·8	420	38·17	37·70				
84·6				42·04	41·52	20 · 2197	420
85·7	422	42·59	42·06				
94·8				47·11	46·57	24 · 2198	422
103·1	440	51·23	50·67				

$\sin^2 \varphi = 0{\cdot}02198\ (h^2 + k^2 + l^2)$. $a_\omega = \mathbf{5{\cdot}190 \pm 0{\cdot}002}$ **Å.**

Dichte, ber.: **2·66**; (2·82 Mourlot).

Tabelle 4. Magnesiumsulfid + Steinsalz (Präparat 2).

Kameradurchmesser: 57·65 mm. Kupferstrahlung: $Cu_{K\alpha} = 1·539$ Å.

$2d - s$	Steinsalz			Magnesiumsulfid			
	hkl	φ'	φ	φ'	φ	$10^5 \cdot \sin^2\varphi$	hkl
32·8	200	16·30	15·87				
35·6				17·69	17·25	4 · 2198	200
46·7	220	23·21	22·75				
50·8				25·25	24·79	8 · 2198	220
57·8	222	28·72	28·27				
63·2				31·41	30·95	12 · 2204	222
67·7	400	33·64	33·16				
74·3				36·92	36·34	16 · 2195	400
77·0	420	38·26	37·70				
84·7				42·09	41·51	20 · 2196	420
85·8	422	42·64	42·06				
95·0				47·21	46·59	24 · 2199	422
103·3	440	51·33	50·67				

$\sin^2\varphi = 0·02198\ (h^2 + k^2 + l^2)$. **$a_\omega = 5·190 \pm 0·003$ Å.**

Tabelle 5. Magnesiumselenid + Steinsalz.

Kameradurchmesser: 57·65 mm. Kupferstrahlung: $Cu_{K\alpha} = 1·539$ Å.

$2d - s$	Steinsalz			Magnesiumselenid			
	hkl	φ'	φ	φ'	φ	$10^5 \cdot \sin^2\varphi$	hkl
33·2	200	16·50	15·87				
34·3				17·04	16·40	4 · 1993	200
47·3	220	23·50	22·75				
48·9				24·30	23·54	8 · 1995	220
58·6	222	29·12	28·27				
60·6				30·11	29·26	12 · 1991	222
68·4	400	33·99	33·16				
77·7	420	38·61	37·70				
80·6				40·05	39·14	20 · 1992	420
86·5	422	42·98	42·06				
89·9				44·67	43·75	24 · 1992	422
103·8	440	51·58	50·67				

$\sin^2\varphi = 0·01992\ (h^2 + k^2 + l^2)$. **$a_\omega = 5·452 \pm 0·002$ Å.**

Dichte, ber.: **4·21.**

Tabelle 6. Magnesiumselenid + Steinsalz.

Kameradurchmesser: 57·65 mm. Eisenstrahlung: $Fe_{K\alpha} = 1{\cdot}934$ Å.

$2d-s$	Steinsalz			Magnesiumselenid			
	hkl	φ'	φ	φ'	φ	$10^5 \cdot \sin^2\varphi$	hkl
41·5	200	20·62	20·10				
42·9				21·31	20·78	4 · 3147	200
59·8	220	29·72	29·08				
61·9				30·76	30·11	8 · 3146	220
73·9				36·72	36·04	11 · 3147	311
74·9	222	37·22	36·53				
77·7				38·61	37·91	12 · 3146	222
88·9	400	44·17	43·42				
92·5				45·96	45·21	16 · 3148	400
102·7	420	51·03	50·21				
103·6				51·48	50·66	19 · 3147	331
107·3				53·32	52·49	20 · 3146	420
117·1	422	58·19	57·33				

$\sin^2\varphi = 0{\cdot}03147\ (h^2+k^2+l^2)$. $a_\omega =$ **5·451 ± 0·001** Å.

Tabelle 7. Manganoxyd + Steinsalz.

Kameradurchmesser: 57·40 mm. Eisenstrahlung: $Fe_{K\alpha} = 1{\cdot}934$ Å.

$2d-s$	Steinsalz			Manganoxyd			
	hkl	φ'	φ	φ'	φ	$10^5 \cdot \sin^2\varphi$	hkl
41·7	200	20·79	20·10				
45·9				22·91	22·20	3 · 4759	111
53·3				26·60	25·86	4 · 4756	200
59·8	220	29·85	29·08				
74·7	222	37·28	36.53				
77·7				38·85	38·08	8 · 4755	220
88·7	400	44·27	43·42				
94·5				47·16	46·31	11 · 4753	311
100·0				49·91	49·06	12 · 4755	222
102·3	420	51·06	50·21				

$\sin^2\varphi = 0{\cdot}04755\ (h^2+k^2+l^2)$. $a_\omega =$ **4·435 ± 0·002** Å.

Dichte, ber.: **5·36**; (4·73 Rammelsberg).

Tabelle 8. Manganselenid + Steinsalz.
Kameradurchmesser: 57.40 mm. Kupferstrahlung: $Cu_{K\alpha} = 1.539$ Å.

$2d-s$	Steinsalz			Manganselenid			
	hkl	φ'	φ	φ'	φ	$10^5 \cdot \sin^2\varphi$	hkl
32.6	200	16.27	15.87				
33.7				16.82	16.40	4 · 1993	200
46.6	220	23.26	22.75				
48.2				24.06	23.56	8 · 1997	220
57.7	222	28.70	28.27				
59.6				29.75	29.30	12 · 1996	222
67.5	400	33.69	33.16				
70.0				34.94	34.40	16 · 1995	400
76.7	420	38.28	37.70				
79.8				39.83	39.20	20 · 1997	420
85.7	422	42.77	42.06				
89.2				44.52	43.79	24 · 1995	422
103.1	440	51.46	50.67				
107.9				53.85	53.04	32 · 1994	440
112.1	{600, 442}	55.95	55.12				
117.8				58.79	57.93	36 · 1995	{600, 442}

$\sin^2\varphi = 0.01995\,(h^2 + k^2 + l^2)$. $\quad$ $a_\omega = 5.448 \pm 0.002$ Å.

Dichte, ber.: **5.47**; (5.59 Fouzés-Diacon).

Tabelle 9. Die Ergebnisse der Intensitätsberechnungen.

hkl	MgO		MgS		$MgSe$		MnO		$MnSe$	
	Intensität ber.	Intensität beob.	Intensität ber.	Intensität beob.	Intensität ber.	Intensität beob.	Intensität ber.	Intensität beob.	Intensität ber.	Intensität beob.
111	0	sss.	1	sss.	5	stst.	3	m.	1	sss.
200	10	ststst.	10	ststst.	10	ststst.	10	ststst.	10	ststst.
220	10	ststst.	10	ststst.	10	ststst.	10	ststst.	10	ststst.
311	0	sss.	1	sss.	5	stst.	2	m.	1	ss.
222	4	stst.	5	stst.	5	st.	4	stst.	5	stst.
400	2 bis 3	st.	3	st.	3	m.	—	—	3	st.
331	0	sss.	1	ss.	3	s.	—	—	0	ss.
420	8	ststst.	8	ststst.	9	ststst.	—	—	8	ststst.
422	7	ststst.	7	ststst.	8	ststst.	—	—	7	ststst.
511, 333	0	sss.	1	ss.	3	m.	—	—	0	sss.
440	2 bis 3	st.	3	m.	3	m.	—	—	3	m.
531	0	ss.	1	s.	3	m.	—	—	0	ss.
600, 442	7	ststst.	6	stst.	6	st.	—	—	6	stst.
620	4	stst.	4	stst.	5	stst.	—	—	—	—

Die Intensitäten sind unter Annahme einer Steinsalzstruktur berechnet. Die Intensität der (200) α-Reflexion ist willkürlich gleich 10 gesetzt und die übrigen Werte daraufhin umgerechnet. Es bedeutet bei den beobachteten Intensitäten: ststst. ausserordentlich stark, stst. sehr stark, st. stark, m. mittelstark, s. schwach, ss. sehr schwach, sss. ausserordentlich schwach. Die Übereinstimmung der berechneten mit den beobachteten Intensitäten ist eine sehr gute.

Ermittlung der Fehlergrenzen.

Der gemeinsame Faktor der Sinusquadrate ist durch den folgenden Ausdruck gegeben:

$$X = \frac{[\sin^2 \varphi]}{h^2 + k^2 + l^2}.$$

Durch Differentiation folgt

$$dX = \frac{\{\sin 2\varphi\}}{h^2 + k^2 + l^2} \cdot d\varphi,$$

woraus hervorgeht, dass bei der Berechnung des Mittelwertes von X jede einzelne Messung nicht in gleicher Weise, sondern nach Massgabe ihrer Zuverlässigkeit verwendet werden muss. Das Gewicht q, das man demnach jedem Wert von X beizulegen hat, ist dann, wie bekannt, nach den Vorschriften von Gauss durch die folgende Forderung gegeben

$$\delta \sum (q\,dX)^2 = 0.$$

Diese Bedingung im Verein mit der Gleichung

$$\sum q = 1$$

(da ja nur die Verhältnisse der q-Werte zueinander in Frage stehen) gibt, indem $d\varphi$ als eine Konstante proportional dem Messungsfehler aufgefasst werden kann, für q den Wert

$$q = \frac{\left(\frac{h^2 + k^2 + l^2}{\sin\varphi \cos\varphi}\right)^2}{\sum \left(\frac{h^2 + k^2 + l^2}{\sin\varphi \cos\varphi}\right)^2}$$

oder nach Reduktion mittels der Gleichung

$$\sin^2 \varphi = X\,(h^2 + k^2 + l^2)$$

wegen des konstanten Wertes von X

$$q = \frac{\operatorname{tg}^2 \varphi}{\sum \operatorname{tg}^2 \varphi}.$$

Demnach hat man also jeder Messung

ein Gewicht proportional $\operatorname{tg}^2 \varphi$

beizulegen, um nach dem Beobachtungsmaterial für X einen möglichst richtigen Wert zu erhalten. Der Mittelwert X_0 von X berechnet sich also zu

$$X_0 = \frac{\sum X \operatorname{tg}^2 \varphi}{\sum \operatorname{tg}^2 \varphi}.$$

Weiter sind nach Gauss die Fehlergrenzen M durch die Formel

$$M = \pm \sqrt{\frac{\sum q v^2}{(n-1) \sum q}}$$

gegeben, wo v die Abweichung der einzelnen Beobachtung vom Mittelwert bedeutet, n die Anzahl von einzelnen Beobachtungen. Es folgt dann für die Fehlergrenzen ΔX von X

$$\Delta X = \pm \sqrt{\frac{\sum [(X - X_0) \operatorname{tg} \varphi]^2}{(n-1) \sum \operatorname{tg}^2 \varphi}}$$

und für die Kantenlänge a_ω des Elementarwürfels

$$a_\omega = a_{\omega_0} \pm \Delta a_\omega,$$

wo

$$a_{\omega_0} = \frac{\lambda}{2\sqrt{X_0}}$$

und

$$\Delta a_\omega = \frac{1}{2} \cdot \frac{\Delta X}{X_0} \cdot a_{\omega_0}.$$

Als Beispiel wird die folgende Tabelle angeführt.

Tabelle 10. Ermittlung der Fehlergrenzen einer Präzisionsaufnahme von Magnesiumsulfid (Präparat 1).

φ	$10 \cdot \operatorname{tg} \varphi$	$10^2 \cdot \operatorname{tg}^2 \varphi$	$10^5 \cdot X = 2198 + a$	$a \cdot 10^2 \cdot \operatorname{tg}^2 \varphi$	$(X - X_0)^2 \cdot 10^{10}$	$(X - X_0)^2 \cdot \operatorname{tg}^2 \varphi \cdot 10^{12}$
…2	3·1	10	2198 − 2	− 20	4	40
…8	4·6	21	2198 + 0	0	0	0
…9	6·0	36	2198 + 6	+216	36	1296
…4	7·4	55	2198 + 0	0	0	0
…5	8·8	77	2198 − 1	− 77	1	77
…6	10·6	112	2198 + 0	0	0	0
		$311 = \sum 10^2 \cdot \operatorname{tg}^2 \varphi$		$119 = \sum a \cdot 10^2 \cdot \operatorname{tg}^2 \varphi$		$1413 = \sum (X - X_0)^2 \cdot \operatorname{tg}^2 \varphi \cdot 10^{12}$

$$10^5 \cdot X_0 = 2198 + \frac{119}{311} \qquad 10^5 \cdot \Delta X = \sqrt{\frac{1413}{5 \cdot 311}} \sim 1$$

$$X_0 = 0{\cdot}02198 \qquad a_{\omega_0} = 5{\cdot}190 \qquad 10^3 \cdot \Delta a_\omega = \frac{1}{2}\,\frac{5190}{2198} \cdot 1 \sim 2$$

$$a_\omega = 5{\cdot}190 \pm 0{\cdot}002 \text{ Å}.$$

Herrn Prof. Dr. V. M. Goldschmidt, auf dessen Veranlassung die vorliegende Arbeit ausgeführt wurde, möchte ich für seine wertvolle Unterstützung meinen besten Dank aussprechen.

Oslo, Mineralogisches Institut der Universität.
April 1927.

Untersuchungen über die Löslichkeitsbeeinflussung starker Elektrolyte. I.

Die gegenseitige Löslichkeitsbeeinflussung gleichioniger Alkalisalze. 1. Teil.

Von

Josef Holluta und **Stefan Mautner.**

(Aus dem physikalisch-chemischen Institut der Deutschen Technischen Hochschule in Brünn.)

(Eingegangen am 17. 4. 27.)

Einleitung.

Die Theorie der Lösungen starker Elektrolyte hat in den letzten Jahren eine völlige Neugestaltung erfahren. Die neuen Anschauungen sind charakterisiert durch eine weitgehende Berücksichtigung der Wirkungen des elektrostatischen Ionenfeldes und durch die Annahme völliger Dissoziation der starken Elektrolyte bei allen Konzentrationen. Der chemische Charakter von Ionen und Lösungsmittel wird erst in zweiter Linie beachtet.

Die theoretischen Vorstellungen, wie sie P. Debye und seine Mitarbeiter in der letzten Zeit ausgebildet haben, beachten zwar in ihren Ansätzen einigermassen den individuellen Charakter der einzelnen Ionen, müssen jedoch in ihren Endformeln aus Gründen der einfachen Rechnung auf diesen Vorteil fast völlig Verzicht leisten. Mitunter wird es sogar als besonderer Vorzug neuer, auf obiger Grundlage entwickelter Anschauungen hingestellt, dass sie zu Gleichungen führen, welche keine irgendwie von der Natur des Elektrolyten abhängige Grössen enthalten (I. Ch. Ghosh). In neuester Zeit beginnt man jedoch auch hier die chemisch-konstituiven Eigenschaften der Ionen mehr zu beachten, was in den Arbeiten I. N. Brönsteds und seiner Mitarbeiter zum Ausdruck kommt, welche den Gedanken einer spezifischen Ioneninteraktion vertreten.

Dem gegenüber stehen vereinzelt Untersuchungen, deren Autoren sich streng auf den Boden der klassischen Dissoziationstheorie stellen. In diesen wird angenommen, dass die Wirkungen des elektrostatischen Ionenfeldes nur als sekundärer Einfluss zur Geltung kommen. Diese

Forscher trachten mit den klassischen Grundvorstellungen und dem Massenwirkungsgesetze auszukommen und sehen die Ursachen der in Lösungen starker Elektrolyte auftretenden Abweichungen in erster Linie in dem Vorhandensein von Komplexionen, Ionenhydraten usw. Hierher gehören besonders die Untersuchungen C. Druckers und seiner Mitarbeiter.

Es ist prinzipiell möglich, auf beiden Wegen zum Ziele, zur Aufklärung der osmotischen und elektrischen Abweichungen, der Neutralsalzwirkung und der Erscheinung der Löslichkeitsbeeinflussung, zu gelangen. Trotzdem stellen sich allen Forschungen, mögen sie nach der einen oder der anderen Richtung hin unternommen sein, erhebliche Hindernisse in den Weg, die zunächst in der rechnerischen Auswertung der sich ergebenden Gleichungen und weiter in der unzureichenden Genauigkeit der Messungen zu liegen scheinen.

Aus diesen und ähnlichen Gründen stehen derzeit Untersuchungen im Vordergrund des Interesses, welche die Beibringung eines möglichst umfangreichen und genauen Versuchsmaterials zum Ziele haben und so die Überprüfung der neuen Theorien, bzw. die Aufklärung der Ursachen für die bei starken Elektrolyten auftretenden Abweichungen von den klassischen Gesetzen ermöglichen. Zu den Erscheinungen, deren eingehendes Studium zu den vorangeführten Zwecken besonders geeignet ist, gehört auch die gegenseitige Löslichkeitsbeeinflussung starker Elektrolyte.

Die experimentelle Untersuchung der Löslichkeitsbeeinflussung starker, leicht löslicher Elektrolyte bis zu den höchsten Konzentrationen und die Auswertung der Versuchsergebnisse unter Zugrundelegung der klassischen und neueren Theorien ist auch Gegenstand dieser Arbeiten. In der vorliegenden Abhandlung wird über die Ergebnisse der Untersuchung der Löslichkeitsbeeinflussung von KCl durch $NaCl$ und KNO_3, von $NaCl$ durch KCl, und von KNO_3 durch KCl berichtet. Es handelt sich also durchwegs um eine Löslichkeitsbeeinflussung durch Elektrolyte mit einem gemeinsamen Ion.

Versuchsmethodik.

Die einzelnen Versuche waren so angeordnet, dass immer eines der beiden Salze in festem Zustand mit einer Lösung des anderen von ganz bestimmter, genau bekannter Konzentration zusammengebracht wurde. Die als Lösungsmittel dienenden Salzlösungen wurden für jeden Versuch durch entsprechende Verdünnung einer konzentrierten Stammlösung hergestellt. Ein bestimmtes Volum dieser Lösungsmittel-

lösung wurde weiter mit einem mindestens $1^1/_2$- bis 2fachen Überschuss an festem zu lösenden Stoff zusammengebracht und in einem kleinen Wasserbade $^3/_4$ bis 1 Stunde lang auf 60° C erwärmt. Die darauf luftdicht verschlossenen Druckflaschen mit der warmen Lösung wurden in einen Schüttelapparat eingespannt, der sich in einem grossen Thermostaten befand, dessen Wasserfüllung ständig auf der Versuchstemperatur von 18·5° erhalten wurde.

Schon nach kurzem Schütteln schied sich der Überschuss des zu lösenden Stoffes, der bei 60° in Lösung gegangen war, feinkristallinisch wieder aus. Die erste Probe zur Analyse der Endlösung wurde jedoch erst nach 7stündigem Schütteln mit Hilfe einer mit Filtriervorrichtung versehenen Normalpipette entnommen. Der gleiche Vorgang wurde nach 3 Stunden weiteren Schüttelns wiederholt. Jeder Versuch wurde mindestens doppelt angesetzt und die erreichte Sättigung nur dann angenommen, wenn 4 auf die angegebene Weise aus 2 Flaschen entnommene Lösungsproben bei der Analyse innerhalb der Versuchsfehlergrenzen übereinstimmende Werte ergaben. Das Probeziehen geschah im Thermostaten selbst. Gleichzeitig mit der Entnahme der Analysenprobe wurde jedesmal auch ein bestimmtes Volum der Lösung zur Bestimmung ihres spez. Gewichtes entnommen.

Durch zahlreiche Kontrollversuche überzeugten wir uns davon, dass man durch die eingehaltene Arbeitsweise tatsächlich zu gesättigten Lösungen gelangt und dass ohne vorangehende Erwärmung bei genügend langem Schütteln bei 18·5° die gleiche Endlösung resultiert. Ebenso zeigte es sich, dass nach längerem über 11 bis 12 Stunden ausgedehnten Schütteln die vorher erwärmte Lösung ihre Zusammensetzung nicht mehr änderte.

Die Gehaltsbestimmung der Endlösungen wurde gravimetrisch durchgeführt und die Konzentrationen der Salze unter Zuhilfenahme der teils bekannten, teils neu bestimmten spez. Gewichte von Lösungsmittel- und Endlösung berechnet. Der Gesamtsalzgehalt eines bestimmten Volums der Endlösung wurde durch Abdampfen am Wasserbade und durch nachheriges Trocknen des festen Rückstandes bei 120° bis zur Gewichtskonstanz ermittelt.

Die Berechnungsweise zeigt der im folgenden behandelte Versuch der ersten Versuchsreihe, welcher die Bestimmung der Löslichkeit von KCl in 0·2fach norm. $NaCl$-Lösung zum Ziele hatte. Der feste Rückstand bei vier Probeentnahmen von zwei Parallelversuchen betrug:

1·5046, 1·5021, 1·5046, 1·5039 g $KCl + NaCl$ in 5 cm^3 Lösung,
im Mittel daher: 1·5038 g.

Das spez. Gewicht der gemischten Salzlösung war bei 18·1° 1·1755, bei 18·6° 1·1751, daher geradlinig interpoliert bei 18·5° 1·1752. Das spez. Gewicht der 0·2fach norm. *NaCl*-Lösung beträgt bei 18·5° 1·0076[1]. Die der Auswage entsprechende Wassermenge ergibt sich daher aus der Gleichung:

$$5 \cdot 1{\cdot}1752 - 1{\cdot}5038 = 4{\cdot}3722 \text{ g } H_2O \text{ in } 5 \text{ cm}^3 \text{ Lösung} = a.$$

Bezeichnen wir zunächst die reine *NaCl*-Lösung betrachtend, die oben erhaltene Wassermenge mit a, mit b den *NaCl*-Gehalt eines Kubikzentimeters Lösung und mit x das unbekannte, der Wassermenge a entsprechende Volum an 0·2fach norm. *NaCl*-Lösung, so gilt: $\frac{a + bx}{x} = 1{\cdot}0076$. Ist nun $b = 0{\cdot}117$ g *NaCl* pro Kubikzentimeter, so ergibt sich der *NaCl*-Gehalt der gemischten Salzlösung bx aus obiger Gleichung zu: $bx = \frac{4{\cdot}3722 \cdot 0{\cdot}0117}{1{\cdot}0076 - 0{\cdot}00585} = 0{\cdot}0513$ g *NaCl* in 5 cm³ Lösung. Die in dem gleichen Volum Lösung enthaltene *KCl*-Menge ist dann gleich 1·5038 — 0·0513 = 1·4525 g *KCl*, was einer Löslichkeit von 3·8962 Molen *KCl* im Liter der Lösung entspricht.

Wir haben uns durch wiederholte Kontrollversuche davon überzeugt, dass die durch direkte Analyse — im oben betrachteten Falle z. B. durch gravimetrische Ermittlung der Summe *KCl* + *NaCl* und des Gesamtchlors — erhaltenen Werte innerhalb der Fehlergrenzen gut mit den auf obige Weise gewonnenen Werten übereinstimmten und dass letztere genauer sind als erstere. Deshalb wurde auch die obige Methode zur Konzentrationsermittlung allgemein angewendet und nur die Zusammensetzung der an beiden Salzen gesättigten Lösung, bei deren Herstellung von beiden Salzen in fester Form und reinem Wasser ausgegangen wurde, durch indirekte Analyse bestimmt.

Versuchsergebnisse.

Die Versuche, über deren Ergebnisse hier berichtet werden soll, sind in folgende vier Reihen gegliedert:

Reihe I: Löslichkeit von *KCl* in *NaCl*-Lösungen,
„ II: „ „ *NaCl* „ *KCl*- „
„ III: „ „ *KCl* „ KNO_3- „
„ IV: „ „ KNO_3 „ *KCl*- „

[1]) Durch genaue Interpolation berechnet nach Landolt-Börnstein-Roth: Tabellen Bd. I, S. 387.

Die Resultate der durchgeführten Löslichkeitsbestimmungen werden mit den Ergebnissen der Messungen früherer Autoren verglichen, soweit solche überhaupt vorliegen. Zu diesem Vergleiche wurden in erster Linie Messungen der letzten Zeit herangezogen, da ältere Untersuchungen meist nicht mit der erforderlichen Genauigkeit durchgeführt wurden, bzw. häufig an schwer zugänglicher Stelle veröffentlicht sind.

In den Tabellen stehen unter $\bar{c}$ die Konzentrationen in der als Lösungsmittel dienenden Lösung. Diese Konzentrationen ändern sich durch die Auflösung des zweiten Salzes infolge der bei diesem Vorgang eintretenden Volumsänderung. Die geänderten Konzentrationen sind unter c verzeichnet. Die beiden folgenden Rubriken in den Tabellen enthalten den Salzgehalt von 1000 cm³ Endlösung in Gramm, die letzte Kolumne schliesslich beinhaltet die Löslichkeit η des zweiten Salzes in einer Lösung des ersten von der Konzentration $\bar{c}$. η_0 die Löslichkeit des zweiten Salzes in reinem Wasser ist stets in der ersten Horizontalreihe, letzte Kolumne verzeichnet.

Tabelle 1.

Versuch Nr.	$\bar{c}_{NaCl}$ in Molen pro Liter Lösung	c_{NaCl} in Molen in 1 Liter Endlösung	Gramm *NaCl*	Gramm *KCl*	$\eta(\eta_0)_{KCl}$ Löslichkeit in Molen pro Liter Lösung
			in 1 Liter Lösung		
1	0·0	0·0	0·00	298·50	4·0034
2	0·2	0·1755	10·26	290·50	3·8962
3	0·4	0·3527	20·62	281·58	3·7765
4	0·6	0·5313	31·06	273·14	3·6633
5	1·0	0·8926	52·18	256·74	3·4434
6	2·0224	1·8340	107·40	216·14	2·8988
7	3·0	2·7662	161·72	179·44	2·4066
8	4·0042	3·7485	219·14	145·02	1·9450
9	4·6600	4·3999	257·22	124·16	1·6653

Tabelle 1 zeigt die Ergebnisse der ersten Versuchsreihe. Wir sehen, dass eine recht erhebliche Beeinflussung der Löslichkeit des *KCl* durch *NaCl*-Zusätze stattfindet. Man erkennt ferner, dass mit wachsendem c die η-Werte zwar stetig aber nicht proportional dem Anstieg des ersteren sinken.

Bisher ist mit ausreichender Genauigkeit nur die Löslichkeit von *KCl* in Wasser und die Zusammensetzung der an *KCl* und *NaCl* gesättigten Lösung gemessen worden. Die Werte, welche für die Löslichkeit in reinem Wasser erhalten wurden, zeigt Tabelle 2.

In die Tabelle werden nur jene Messungen aufgenommen, bei denen die Versuchstemperatur in der Nähe der unserer Versuche lag.

Tabelle 2.

Vers.-Temp.	Löslichkeit Gramm *KCl* (1000 cm³ Lösung)	Autor und Literaturangabe
14·25	325·47	I. L. Andreae, Journ. f. prakt. Chemie **29**, 456 (1884).
17·5	293·90	G. Bodländer, Zeitschr. f. physik. Chemie **7**, 358 (1891).
18·5	293·50	Meusser, Zeitschr. f. anorg. Chemie **44**, 80 (1905).
18·5	298·50	J. Holluta und t. Mautner,
19.0	300·00	De Coppet, Ann. Chim. Phys. [5], **30**, 411 (1883).

Der von I. L. Andreae erhaltene Wert ist in Gramm *KCl* pro 1000 g Wasser ausgedrückt. Der von uns erhaltene Wert kommt der von de Coppet gemessenen Löslichkeit am nächsten. Die von Meusser gemessene Löslichkeit ist dagegen geringer als unser Wert.

Die Zusammensetzung der an beiden Stoffen gesättigten Lösung hat F. Rüdorff[1]) bestimmt. Werden die Werte des genannten Autors auf Gramme Salz im Liter Lösung mit Hilfe des von uns gemessenen, weiter unten angegebenen spez. Gewichtes entsprechend umgerechnet, so ergibt sich bei 18·8° ein Gehalt von 133·3 g *KCl* und 253·0 g *NaCl* im Liter Lösung. Während die Summe der von Rüdorff gefundenen festen Bestandteile mit dem von uns bei 18·5° ermittelten Werte recht gut übereinstimmt, zeigen die Einzellöslichkeiten Rüdorffs Abweichungen, die aller Wahrscheinlichkeit nach auf die Ungenauigkeit der von dem genannten Forscher angewendeten indirekten Analysenmethode zurückzuführen sind.

L. Schönaich[2]) hat die Löslichkeitstemperaturdiagramme von an *KCl* und *NaCl* gesättigten Lösungen untersucht und stellte für die Löslichkeit der einzelnen Salze als Temperaturfunktion nachstehende Gleichungen auf:

$$c_{KCl} = 11{\cdot}7736 + 0{\cdot}15132\, t + 0{\cdot}0011593\, t^2,$$
$$c_{NaCl} = 27{\cdot}9732 + 0{\cdot}08522\, t + 0{\cdot}0011593\, t^2.$$

In dieser Gleichung bedeuten c_{KCl} und c_{NaCl} Gramme Salz in 100 cm³ Wasser und t die Lösungstemperatur in Celsiusgraden. Rechnet man nach diesen Gleichungen und unter Zuhilfenahme des von uns gemessenen spez. Gewichts auf Gramme Salz im Liter Lösung bei 18·5° um, so ergibt sich für *KCl* 244·22 und für *NaCl* 109·63, also in

[1]) Pogg. Ann. **148**, 456, 555 (1873).
[2]) Wiener Anzeiger 1879, S. 236.

beiden Fällen ein bedeutend niedriger Wert, als er von uns erhalten wurde. Auch L. Schönaich hatte indirekte Analysenmethoden angewendet.

Tabelle 3.

Versuch Nr.	$\bar{c}_{KCl}$	c_{KCl}	Gramm *KCl*	Gramm *NaCl*	$\eta(r_0)$ *NaCl*
			in 1 Liter Lösung		
10	0·0	0·0	0·00	316·30	5·4105
11	0·2	0·1776	13·24	310·10	5·3044
12	0·4	0·3560	26·54	304·64	5·2111
13	0·6	0·5351	39·90	297·90	5·0958
14	1·0	0·8951	66·72	284·50	4·8666
15	1·5	1·3501	100·66	268·02	4·5675
9	1·8370	1·6653	124·16	257·22	4·3999

Die Ergebnisse der II. Versuchsreihe zeigt Tabelle 3. Auch hier lässt sich eine stetige Abnahme der Löslichkeit des *NaCl* mit steigender *KCl*-Konzentration beobachten, die aber bedeutend hinter der Löslichkeitsbeeinflussung zurückbleibt, welche das *KCl* durch gleiche Mengen *NaCl* erfährt. Das schwerer lösliche Salz wird also durch das leichter lösliche in seiner Löslichkeit stärker beeinflusst als das leichter lösliche Salz durch den schwerer löslichen Stoff.

Auch von den in dieser Reihe zusammengefassten Löslichkeitsbestimmungen liegen in der uns zugänglichen Literatur frühere Messungen nicht vor. Nur die Löslichkeit von *NaCl* in Wasser ist wiederholt bestimmt worden. So ergibt sich durch Interpolation aus den Messungen I. L. Andreaes[1]) für 18·5° der Wert 317·28, nach Taylor[2]) dagegen 316·88. G. Bodländer[3]) gibt für eine Temperatur von 15·5° den unwahrscheinlichen Wert von 317·8 an. Von den beiden ersten Werten unterscheidet sich die von uns bestimmte Löslichkeit nur um 0·3 bzw. um 0·18%.

In der nächsten Versuchsreihe, die hier zu behandeln ist, sind erhebliche Unterschiede in der Löslichkeit der beiden Salze vorhanden. Das beeinflussende Salz (KNO_3) ist nur etwa halb so stark löslich als der beeinflusste Elektrolyt (*KCl*). Die Löslichkeitsbeeinflussung, die das *KCl* durch KNO_3 erfährt, ist, wie die in Tabelle 4 zusammengefassten Werte zeigen, kleiner als die Beeinflussung desselben Salzes durch *NaCl* (siehe Tabelle 1).

[1]) Loc. cit.
[2]) Lond. Trans. **203**, **206** (**1904**).
[3]) Loc. cit.

Tabelle 4.

Versuch Nr.	$\overline{c}_{KNO_3}$	c_{KNO_3}	Gramm KNO_3 in 1 Liter Lösung	Gramm KCl in 1 Liter Lösung	$\eta_{KCl}(t_0)$
16	0·0	0·0	0·00	298·50	4·0034
17	0·2	0·1755	17·74	294·84	3·9544
18	0·4	0·3507	35·46	292·32	3·9205
19	0·6	0·5269	53·28	288·86	3·8740
20	1·0	0·8789	88·86	283·16	3·7977
21	1·5	1·3219	133·66	274·62	3·6832
22	1·6671	1·4719	148·84	271·24	3·6378

Neben älteren Messungen von Page und Keighthly[1]), sowie von W. J. Nicol[2]) finden wir Messungen von G. Bodländer[3]) vor, welcher die Löslichkeitsbeeinflussung von KCl durch KNO_3 eingehend untersucht hat. Die Tabelle 5 zeigt eine Zusammenstellung der von dem letztgenannten Autor bei 15·5° erhaltenen Löslichkeiten.

Tabelle 5.

1000 cm³ Lösung enthalten	
Gramm KNO_3	Gramm KCl
65·8	275·0
88·3	273·4
124·8	265·3
148·3	259·8

Es liegen bei den höchsten Konzentrationen von KNO_3 noch weitere Messungen G. Bodländers vor, deren Ergebnis aber bereits durch eingetretene Übersättigungserscheinungen getrübt ist. In Anbetracht der niedrigen Versuchstemperatur scheinen die Werte des ebengenannten mit unseren übereinzustimmen. Jedoch ist zu bemerken, dass der Gang der KCl-Löslichkeiten G. Bodländers mit steigender KNO_3-Konzentration kein regelmässiger ist, was auf grössere Versuchsfehler als sie bei unseren Messungen die Regel sind, hinzudeuten scheint.

Die Zusammensetzung der an beiden Salzen gesättigten Lösung hat F. Rüdorff[4]) gemessen. Er erhielt bei 20° 153·87 g KNO_3 und 284·00 g KCl im Liter der Lösung. Diese Werte stimmen in Anbetracht der höheren Versuchstemperatur F. Rüdorffs befriedigend mit den von uns erhaltenen überein.

---

1) Chem. News **25**, 249 (1873).

2) Phil. Mag. **22**, 385 (1887).

3) Loc. cit.

4) Loc. cit.

Tabelle 6.

Versuch Nr.	$\bar{c}_{KCl}$	c_{KCl}	Gramm KCl (in 1 Liter Lösung)	Gramm KNO_3 (in 1 Liter Lösung)	$\eta_{KNO_3}(\eta_0)$
23	0·0	0·0	0·0	265·92	2·6300
24	0·2	0·1792	13·36	254·64	2·5185
25	0·4	0·3594	26·80	245·84	2·4314
26	0·6	0·5416	40·38	235·66	2·3308
27	1·0	0·9088	67·76	218·96	2·1656
28	2·0261	1·8664	139·16	184·74	1·8271
29	3·0025	2·7900	207·94	163·74	1·6194
22	3·8975	3·6378	271·24	148·82	1·4719

Tabelle 6 zeigt die Ergebnisse der Versuche, welche zur Ermittlung der Löslichkeitsbeeinflussung von KNO_3 durch KCl angestellt wurden. Diese Versuchsreihe ist die Umkehrung der dritten. Vergleichen wir die Löslichkeitsbeeinflussung, welche das KNO_3 durch gleiche Mengen KCl erfährt, mit der in der Tabelle 4 festgehaltenen des KCl durch KNO_3, so sehen wir, dass auch hier die Löslichkeitsbeeinflussung des schwerer löslichen Salzes durch das leichter lösliche grösser ist als im umgekehrten Falle.

Die Löslichkeit des KNO_3 in Wasser wurde durch J. L. Andrä[1]) bei 21·4° zu 288·97 und von G. Bodländer[2]) zu 276·8 bei 20·5° bestimmt. Der zweite Wert stimmt mit dem von uns erhaltenen überein, währen der erste zu hoch erscheint.

Tabelle 7.

1000 cm³ Lösung enthalten	
Gramm KCl	Gramm KNO
47·2	243·9
77·4	224·4
122·3	202·3
196·1	176·7
221·7	171·1
249·6	167·9

G. Bodländer hat ferner noch die Löslichkeitsbeeinflussung von KNO_3 durch KCl bei verschiedenen Konzentrationen des letzteren untersucht. Die von ihm erhaltenen Werte sind in Tabelle 7 zusammengestellt. Aus dieser Tabelle ist zunächst ersichtlich, dass die Löslichkeiten, die der ebengenannte gemessen hat, den gleichen Gang

[1]) Loc. cit.
[2]) Loc. cit.

aufweisen, wie ihn unsere Werte mit steigender KCl-Konzentration zeigen, und dass die Löslichkeitserniedrigung bei den beiden verschiedenen Versuchstemperaturen nahezu die gleiche ist[1]).

Am Schlusse dieses Abschnittes möge noch kurz eine Zusammenstellung der spez. Gewichte der im vorstehenden behandelten gemischten Salzlösungen gegeben werden. Diese spez. Gewichte wurden durch genaue Wägung eines bestimmten Lösungsvolums ermittelt. Das verwendete Pyknometer war doppelwandig und mit einem in Zehntelgrade geteilten Thermometer versehen. Die in Tabelle 8 zusammengestellten spez. Gewichte sind Mittelwerte aus mindestens zwei innerhalb der Versuchsfehlergrenzen übereinstimmenden Messungen. Die Tabelle enthält neben den spez. Gewichten auch noch die molaren Konzentrationen der die betreffende Lösung zusammensetzenden Salze in derselben. Die Löslichkeit des Salzes, an welchem die betreffende Lösung gesättigt ist, ist durch hervorgehobenen Druck gekennzeichnet.

Wir wollen an dieser Stelle darauf verzichten, näheres über den Zusammenhang zwischen der Zusammensetzung der Lösung und ihrem spez. Gewichte zu sagen. Es bleibt dies einer späteren Arbeit vorbehalten, welcher mehr Versuchsmaterial zur Verfügung stehen wird.

Tabelle 8.

Reihe I			Reihe II			Reihe III			Reihe IV		
c_{NaCl}	c_{KCl}	spez. Gew.	c_{KCl}	c_{NaCl}	spez. Gew.	c_{KNO_3}	c_{KCl}	spez. Gew.	c_{KCl}	c_{KNO_3}	spez. Gew.
0·0000	*4·0034*	1·1738	0·0000	*5·4105*	1·2019	0·0000	*4·0034*	1·1738	0·0000	*2·6300*	1·1560
0·1755	*3·8962*	1·1752	0·1776	*5·3044*	1·2055	0·1755	*3·9544*	1·1820	0·1792	*2·5185*	1·1573
0·3527	*3·7765*	1·1769	0·3560	*5·2111*	1·2090	0·3507	*3·9250*	1·1899	0·3594	*2·4314*	1·1598
0·5313	*3·6633*	1·1792	0·5351	*5·0958*	1·2132	0·5269	*3·8742*	1·1985	0·5416	*2·3308*	1·1621
0·8926	*3·4434*	1·1840	0·8951	*4·8666*	1·2194	0·8789	*3·7977*	1·2147	0·9088	*2·1656*	1·1682
1·8340	*2·8988*	1·1935	1·3501	*4·5675*	1·2283	1·3219	*3·6832*	1·2348	1·8664	*1·8271*	1·1887
2·7662	*2·4066*	1·2070	*1·6653*	*4·3999*	1·2343	*1·4719*	*3·6378*	1·2415	2·7900	*1·6194*	1·2141
3·7485	*1·9450*	1·2221	~	~	~	~	~	~	*3·6378*	*1·4719*	1·2415
4·3999	*1·6653*	1·2343	~	~	~	~	~	~	~	~	~

Auswertung der Versuchsergebnisse I.

Wenn man versucht, die Ergebnisse der Messungen unter Zugrundelegung der älteren klassischen Vorstellungen vom Zustand der Elektrolyte in Lösung zu behandeln, so taucht in diesem Zusammen-

[1]) Wir haben es aus Raumersparungsrücksichten unterlassen, in diesem Kapitel graphische Darstellungen der Löslichkeitsbeeinflussungen wiederzugeben. Es wird dies in einer späteren Arbeit, die umfangreicheres Versuchsmaterial, bessere Vergleiche und sichere Schlüsse gestattet, geschehen.

hange zunächst die Frage nach dem Dissoziationsgrad bzw. der Dissoziationskonstanten der starken Elektrolyte auf. Es ist nun bekanntlich ausserordentlich schwierig, die Grösse der Dissoziationskonstanten starker Elektrolyte auf experimentellem Wege, sei es durch Leitfähigkeitsmessungen, sei es durch osmotische Messungen irgendwelcher Art, mit genügender Genauigkeit zu ermitteln. Geringste Versuchsfehler, die sich kaum vermeiden lassen, beeinflussen das Resultat ausserordentlich stark.

Verschiedene Anzeichen sprechen jedoch für eine recht weitgehende Dissoziation aller starken Elektrolyte in Lösungen jeder Konzentration. Hierzu gehört vor allem die bereits wiederholt von A. Hantzsch und N. Bjerrum hervorgehobene Tatsache, dass starke Elektrolyte, deren [illegible]en gefärbt sind, in Lösungen verschiedenster Konzentration stets die gleiche Farbe, die des freien Ions zeigen. Hierzu gehören ferner noch die Erscheinungen der Thermoneutralität und die der gleichen Neutralisationswärmen für alle starken Säuren und Basen, die noch bei Konzentrationen beobachtet werden können, bei welchen die Messungen der Leitfähigkeit z. B. eine recht erhebliche Abnahme des Dissoziationsgrades gegenüber verdünnten Lösungen vermuten lassen würden.

In jüngster Zeit hat selbst C. Drucker[1]), der sich streng auf den Standpunkt der chemisch-konstituiven Richtung und auf den Boden der klassischen Anschauungen stellt, darauf hingewiesen, dass der nichtdissoziierte Anteil in Lösungen starker Elektrolyte bei allen Konzentrationen wesentlich geringer sei, als man auf Grund der Ergebnisse von elektrischen und osmotischen Messungen annehmen sollte, und eine Grössenordnung besitze, die gegenüber dem dissoziierten Anteil zu vernachlässigen wäre. Im übrigen reicht die Annahme völliger Dissoziation der starken Elektrolyte schon in Zeiten zurück, in welchen von einer Berücksichtigung der elektrostatischen Nebenwirkungen in Ionenlösungen noch nicht die Rede war.

Nach dem Obigen hat also die Annahme vollständiger Dissoziation der starken Elektrolyte eine gewisse Berechtigung, und man kann erwarten, bei Behandlung der Versuchsergebnisse von diesem Standpunkt aus den tatsächlich herrschenden Verhältnissen näher zu kommen. Wir wollen aus diesen Gründen bei unseren weiteren Untersuchungen vollständige Dissoziation der hier behandelten Elektrolyte annehmen, ohne aber damit einen prinzipiellen Unterschied zwischen starken und schwachen Elektrolyten vorauszusetzen. In dieser Beziehung sind wir

---

[1]) Mit G. Riethoff, Zeitschr. f. physik. Chemie **111**, 1 (1924).

vielmehr mit J. J. van Laar und R. Wegscheider der Meinung, dass nur die Grösse der Dissoziationskonstanten in beiden Fällen das verschiedene Verhalten bedingt, weil die im folgenden noch zu besprechenden Störungsursachen bei starken und schwachen Elektrolyten in verschiedenem Grade wirksam werden.

Als solche Störungsursachen kommen in erster Linie in Betracht

1. eine Komplexionenbildung,
2. eine Hydratation der Ionen,
3. die elektrostatische Feldwirkung der Ionenladungen und
4. eine gegebenenfalls vorhandene und nicht berücksichtigte unvollständige Dissoziation.

In welcher Weise diese Störungsursachen zusammenwirken bzw. welche von den angegebenen Nebenwirkungen tatsächlich vorherrscht, kann aus Messungen der Löslichkeitsbeeinflussung allein nicht ermittelt werden. Wir wollen daher zunächst versuchen, uns über Grösse und Richtung der Abweichungen von den klassischen Gesetzen überhaupt ins klare zu kommen.

Unter der Voraussetzung vollständiger Dissoziation aller starken Elektrolyte lautet der Ausdruck für den Nernstschen Satz von der Konstanz des Löslichkeitsprodukts

$$L = (\eta + c)\,\eta = \eta_0^2, \tag{3}$$

und wir wollen diese Gleichung zuerst anwenden. E. Meyer[1]) hat in seiner auf Anregung H. Goldschmidts durchgeführten Untersuchung über Löslichkeitsbeeinflussung eine Formel angewendet, welche den Begriff der relativen molekularen Löslichkeitsbeeinflussung zum ersten Male enthält. Seine Gleichung kann auch in der Form

$$\frac{\eta_0 - \eta}{\eta_0}\,\frac{1}{c} = k_1 \tag{4}$$

geschrieben werden, in der sie V. Rothmund und andere Forscher später auf die Löslichkeitsbeeinflussung von Nichtelektrolyten durch kleine Salzmengen angewendet haben. In diesem Falle und bei Anwendung auf die Erscheinung der Löslichkeitsbeeinflussung von Nichtelektrolyten durch Nichtelektrolyte leistet diese Beziehung recht gute Dienste. Eine ähnliche Formel haben neuerdings auch W. Manchot, H. Zepter und M. Jahnstorfer[2]) auf die Löslichkeitsbeeinflussung von Gasen in Flüssigkeiten angewendet.

---

[1]) Diss. Heidelberg 1900.
[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **141**, 45 (1924).

Eine ähnliche, empirisch gewonnene Beziehung hat Setschenow[1]) für die Löslichkeitsbeeinflussung des CO_2 in Wasser durch Salzzusätze aufgestellt. Sie lautet:

$$\frac{1}{c} \log \frac{\eta_0}{\eta} = k_2. \tag{5}$$

Für kleine Löslichkeitsänderungen wird Gleichung (4) wesensgleich der Beziehung (5).

Die beiden letzten Gleichungen sind, wie leicht einzusehen ist, unter der Voraussetzung völliger Dissoziation der starken Elektrolyte auch auf die gegenseitige Löslichkeitsbeeinflussung zweier binärer einwertiger Elektrolyte anwendbar. Für verdünnte Lösungen solcher Stoffe sind diese Gleichungen schon wiederholt mit Erfolg angewendet worden. Bei idealem Verhalten der Ionen in Lösung müsste, auf unsere Versuche angewendet, k_1 und k_2 innerhalb einer Versuchsreihe konstant sein.

Schliesslich sei noch einer von G. Bodländer[2]) angegebenen Beziehung gedacht, welche dieser gelegentlich der Messung der Löslichkeitsverminderung abgeleitet hat, die feste organische Stoffe (Nichtelektrolyte) in Wasser durch Zusätze von Äthylalkohol erfahren. Er ging dabei von der Annahme aus, dass die Verdünnung des Lösungsmittels, welche infolge des Zusatzes eines zweiten Stoffes eintritt, die Ursache für das verminderte Lösungsvermögen des Lösungsmittels ist. G. Bodländer hat seine Gleichung jedoch auch auf die Löslichkeitsverminderung von Elektrolyten durch Salze mit einem gemeinsamen Ion angewendet und damit in manchen Fällen eine bemerkenswerte Übereinstimmung erzielt. Die Gleichung hat die Form:

$$\frac{W}{\sqrt[3]{\eta}} = k_3. \tag{6}$$

Darin bedeutet W die Wasserkonzentration in 1000 cm³ Lösung, ausgedrückt in Molen. Obwohl die Voraussetzungen, unter welchen die Gleichung (6) abgeleitet wurde, für die hier behandelten Fälle nur bedingt zutreffen, so möge in Anbetracht der oft recht guten Übereinstimmung, welche G. Bodländer damit erreichte, ihre Anwendung auch hier erfolgen.

In den folgenden Tabellen 9 bis 12 sind die Ergebnisse der Berechnungen, welche unter Zugrundelegung der Gleichungen (3) bis (6) durchgeführt wurden, zusammengefasst.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **4**, 117 (1889); Ann. Chim. Phys. (6) **25**, 226 (1894).
[2]) Loc. cit.

Tabelle 9.

Versuch Nr.	c_{NaCl}	$(\eta + c)\,\eta$ (η_0^2)	$\frac{1}{c}\cdot\frac{\eta_0-\eta}{\eta_0}$	$\frac{1}{c}\log\frac{\eta_0}{\eta}$	$\frac{W}{\sqrt[4]{\eta}}$
1	0·0000	16·027	~	~	30·584
2	0·1755	15·864	0·1526	0·0672	31·846
3	0·3527	15·594	0·1607	0·0719	31·178
4	0·5313	15·366	0·1599	0·0726	31·506
5	0·8926	14·931	0·1567	0·0733	32·166
6	1·8340	13·720	0·1504	0·0765	33·882
7	2·7662	12·449	0·1442	0·0799	35·863
8	3·7485	11·074	0·1372	0·0836	38·151
9	4·3999	10·100	0·1327	0·0866	39·943

Tabelle 10.

Versuch Nr.	c_{NaCl}	$(\eta + c)\,\eta$ (η_0^2)	$\frac{1}{c}\cdot\frac{\eta_0-\eta}{\eta_0}$	$\frac{1}{c}\log\frac{\eta_0}{\eta}$	$\frac{W}{\sqrt[3]{\eta}}$
10	0·0000	29·274	~	~	28·001
11	0·1776	29·079	0·1104	0·0484	28·077
12	0·3560	29·011	0·1035	0·0458	28·114
13	0·5351	28·694	0·1087	0·0487	28·237
14	0·8951	28·039	0·1123	0·0514	28·437
15	1·3501	27·028	0·1154	0·0545	28·752
9	1·6653	26·686	0·1122	0·0539	28·893

Tabelle 11.

Versuch Nr.	c_{KNO_3}	$(\eta + c)\,\eta$ (η_0^2)	$\frac{1}{c}\cdot\frac{\eta_0-\eta}{\eta_0}$	$\frac{1}{c}\log\frac{\eta_0}{\eta}$	$\frac{W}{\sqrt[3]{\eta}}$
16	0·0000	16·027	~	~	30·584
17	0·1755	16·331	0·0697	0·0305	30·518
18	0·3507	16·746	0·0590	0·0259	30·349
19	0·5269	17·047	0·0613	0·0270	30·266
20	0·8789	17·760	0·0585	0·0261	29·981
21	1·3219	18·434	0·0605	0·0274	29·708
22	1·4719	18·588	0·0616	0·0281	29·723

Tabelle 12.

Versuch Nr.	c_{KNO_3}	$(\eta + c)\,\eta$ (η_0^2)	$\frac{1}{c}\cdot\frac{\eta_0-\eta}{\eta_0}$	$\frac{1}{c}\log\frac{\eta_0}{\eta}$	$\frac{W}{\sqrt[3]{\eta}}$
23	0·0000	6·917	~	~	35·793
24	0·1792	6·794	0·2366	0·1050	36·282
25	0·3594	6·786	0·2101	0·0949	36·621
26	0·5416	6·695	0·2101	0·0969	37·079
27	0·9088	6·658	0·1943	0·0939	37·818
28	1·8664	6.749	0·1636	0·0848	39·265
29	2·7900	7·141	0·1377	0·0755	39·852
22	3·6378	7·521	0·1211	0·0693	40·093

In den Tabellen wurde, um Raum zu sparen, die neuerliche Angabe der Löslichkeitswerte unterlassen. Aus den Tabellen lässt sich zuerst entnehmen, dass die Werte für das unter Annahme vollständiger Dissoziation gerechnete Löslichkeitsprodukt in allen Versuchsreihen einen ausgesprochenen Gang zeigen. Die Löslichkeitswerte fallen in der ersten und zweiten Reihe mit zunehmender Konzentration des beeinflussenden Salzes und steigen in der dritten Reihe unter gleichen Bedingungen an. In der vierten Reihe zeigt sich zunächst eine sinkende Tendenz, auf welche dann bei hohen Konzentrationen des beeinflussenden KCl ein Anstieg folgt.

Über die Ursache dieses Ganges kann man verschiedener Meinung sein und eigentlich alle im vorangehenden verzeichneten Störungsursachen dafür verantwortlich machen. Seine Grössenordnung ist, falls man von der vierten Versuchsreihe absieht, nicht sehr verschieden. Die ansteigende Tendenz der Löslichkeitswerte in den beiden letzten Reihen dürfte mit der Anwesenheit von KNO_3 zusammenhängen und wahrscheinlich auf eine Bildung von Komplexionen zurückzuführen sein.

C. Drucker[1]) nimmt auch in Lösungen von Alkalihaloiden die Anwesenheit solcher Komplexionen an. Das tatsächliche Vorhandensein solcher Ionen müsste, wenn von anderen Nebenwirkungen abgesehen wird, stets eine steigende Tendenz der Löslichkeitswerte zur Folge haben, weil durch den Zusatz des beeinflussenden Halogenides die Bedingungen für eine Komplexionenbildung günstiger werden. Da in den beiden ersten Reihen ein Sinken des Löslichkeitsprodukts mit steigender Konzentration des Zusatzstoffes beobachtet werden kann, so müssen wir daraus schliessen, dass entweder eine Bildung von Komplexionen in diesen Fällen nur in sehr geringem Masse stattfindet oder ein anderer stärkerer Einfluss vorwaltet, der dieses Verhalten des Löslichkeitsprodukts verursacht. Als solcher kommt in erster Linie die Hydratation der Ionen in Betracht, welche es bedingt, dass immer geringere Konzentrationen in die Gleichung (3) eingesetzt werden, als tatsächlich vorhanden sind.

In welcher Weise das elektrostatische Ionenfeld auf den Gang des Löslichkeitsprodukts Einfluss nimmt, kann nicht leicht vorausgesehen werden. Hier kommen zwei Umstände in Frage, die einander entgegenwirken. Es ist dies einerseits die gegenseitige elektrostatische Einwirkung der einzelnen Ionen aufeinander, die ihre Beweglichkeit einschränkt, andererseits die infolge des Vorhandenseins geladener

[1]) Loc. cit.

Teilchen eintretende Änderung der Dielektrizitätskonstanten des Lösungsmittels, welche wieder den Einfluss des Ionenfeldes abschwächt. Wir wollen darüber in einem weiteren Teile dieser Arbeitsreihe noch näheres hören und uns an dieser Stelle mit dem obigen Hinweis begnügen.

Was die Ergebnisse der Anwendung von Gleichung (4) und (5) anlangt, so sehen wir vorerst, dass die Grösse der relativen molekularen Löslichkeitsbeeinflussung stets von beiden in der Lösung befindlichen Salzen abhängt. So erfährt das KCl durch $NaCl$ eine ganz andere Löslichkeitsbeeinflussung als durch KNO_3, andererseits beeinflusst das KCl die Löslichkeit des $NaCl$ in anderer Weise als die des KNO_3. Wir können, wie schon früher, auch hier beobachten, dass das am schwersten lösliche Salz von einem zweiten, leichter löslichen Stoffe in seiner Löslichkeit stärker beeinflusst wird als ein leichter lösliches. Ebenso beeinflussen schwerer lösliche Salze leichter lösliche Substanzen nur wenig in ihrer Löslichkeit.

Bemerkenswert ist ferner die Tatsache, dass die von G. Bodländer angegebene Formel [unsere Gleichung (5)] in den Reihen 2 und 3 recht gute Konstanten liefert, welche nur einen mässigen Gang zeigen. Dieser geringe Gang der k_3-Werte ist nicht grösser als der, den G. Bodländer bei der Untersuchung der Löslichkeitsbeeinflussung von Rohrzucker in Wasser durch Alkoholzusätze gefunden hat. Unsere Versuchsreihen 3 und 4 wurden bei anderer Temperatur auch von G. Bodländer durchgeführt, und es ist von Interesse, festzustellen, dass auch dieser Forscher den gleichen Gang der k_3-Werte findet wie wir. Bei der Messung der Löslichkeitsbeeinflussung von $NaNO_3$ durch $NaCl$ erhält G. Bodländer mit steigender $NaCl$-Konzentration steigende Werte für die Konstante seiner Formel und führt diesen Umstand auf eine Hydratation der Ionen des $NaCl$ zurück.

Eine gleichartige Erscheinung konnten wir bei den Versuchsreihen 1 und 4 feststellen. Die beeinflussenden Salze sind dort $NaCl$ und KCl. Wir haben nun versucht, die Gleichung (6) so zu modifizieren, dass sie der Hydratation der Ionen beider in Lösung befindlichen Salze Rechnung trägt. Es ist dies durch Einführung von entsprechenden Zusatzgliedern leicht möglich. Die neue Formel ergab aber keine brauchbaren Resultate. Dies scheint darauf zurückzuführen sein, dass die Voraussetzungen, unter denen G. Bodländer seine Gleichung abgeleitet hat, bei Elektrolytlösungen in wesentlich geringerem Masse zutreffen als bei Lösungen von Nichtelektrolyten.

Jedenfalls ist es der Beachtung wert, dass die Abweichungen von G. Bodländers Gleichung bei Elektrolyten in einigen Fällen so geringe

sind. Es scheint dies mit den Anomalien der Lösungen starker Elektrolyte zusammenzuhängen und wird später noch Gelegenheit sein, näher darauf einzugehen.

Aus der Anwendung obiger Beziehungen auf die Versuchsergebnisse geht klar hervor, dass die festgestellten Abweichungen von den Gesetzen in weitem Masse von der chemischen Natur der gelösten Stoffe und vom Grade ihrer Löslichkeit abhängen. Diese Tatsache bestätigt also die von C. Drucker[1]) ausgesprochene Meinung, dass jede Theorie der Lösungen starker Elektrolyte stets die individuellen Ioneneigenschaften in besonderem Masse berücksichtigen müsse, dass diese also nicht zugunsten einer für alle Elektrolyte gleichartig angenommenen elektrostatischen Feldwirkung in den Hintergrund treten dürfen.

Aufstellung und Anwendung von Gleichungen zur Vorausberechnung der Löslichkeitsbeeinflussung.

Bei näherer Betrachtung der in den Tabellen 9 bis 12 festgehaltenen Ergebnisse der Anwendung der Gleichungen (4) und (5) auf die Versuchsresultate zeigt sich eine ziemlich ausgesprochene lineare Abhängigkeit der Abweichungen von der Konzentration des Zusatzstoffes c. Da diese nun ihrerseits ebenfalls nahezu linear mit der Konzentration $\bar{c}$ des Zusatzstoffes in der als Lösungsmittel dienenden Lösung zusammenhängt, so ist es möglich, durch Einführung entsprechender Zusatzglieder in die beiden Gleichungen (4) und (5) zu Formeln zu gelangen, welche die Vorausberechnung der Löslichkeitsbeeinflussung, die ein Salz durch einen bestimmten Zusatz eines zweiten erfährt, gestatten. Es sei in diesem Zusammenhange hier darauf hingewiesen, dass keine der von der neueren Elektrolyttheorie aufgestellten Formeln eine solche Vorausberechnung ermöglicht.

Die Gleichungen (4) und (5) nehmen unter Berücksichtigung dieser Umstände die Form:

$$\frac{1}{\bar{c}} \frac{\eta_0 - \eta}{\eta_0} = k_1 + k_2 \bar{c} \qquad (7)$$

$$\frac{1}{\bar{c}} \log \frac{\eta_0}{\eta} = \bar{k}_1 + \bar{k}_2 \bar{c} \quad \text{an.} \qquad (8)$$

Die Berechnung der in diesen Gleichungen vorkommenden Konstanten erfolgte durch Ausgleichsrechnung aus allen Versuchen einer Reihe. Ihre absoluten Werte sind in Tabelle 13 zusammengestellt. Die Ergebnisse der Anwendung dieser Beziehungen zeigen die Tabellen 14 bis 17.

---
[1]) Loc. cit.

Tabelle 13.

Reihe Nr.	Formel (7)		Formel (8)	
	k	k	k	k
I.	0·14360	0·00379	0·06148	0·00419
II.	0·09595	0·00416	0·04132	0·00457
III.	0·05275	0·00038	0·02300	0·00042
IV.	0·20190	— 0·02461	0·09081	— 0·00670

Tabelle 14.

Versuch Nr.	$\bar{c}_{NaCl}$	η_{KCl} berechnet nach		η_{KCl} gemessen	Differenz in Prozent	
		Formel (7)	Formel (8)		3—5	4—5
1	2	3	4	5	6	7
2	0·2	3·8902	3·8490	3·8962	— 0·15	+ 1·21
3	0·4	3·7772	3·7758	3·7765	+ 0·02	— 0·02
4	0·6	3·6646	3·6640	3·6633	+ 0·04	+ 0·02
5	1·0	3·4416	3·4437	3·4437	— 0·05	+ 0·01
6	2·0224	2·8903	2·9029	2·8988	— 0·28	+ 0·14
7	3·0	2·4004	2·4153	2·4066	— 0·26	+ 0·36
8	4·0042	1·9457	1·9446	1·9457	+ 0·04	— 0·02
9	4·6600	1·6786	1·6542	1·6786	+ 0·80	— 0·67

Tabelle 15.

Versuch Nr.	$\bar{c}_{NaCl}$	η berechnet nach		η gefunden	Differenz in Prozent	
		Formel (7)	Formel (8)		3—5	4—5
1	2	3	4	5	6	7
11	0·2	5·3064	5·3058	5·3044	+ 0·04	+ 0·03
12	0·4	5·1998	5·1997	5·2111	— 0·22	— 0·22
13	0·6	5·0911	5·0909	5·0958	— 0·09	— 0·08
14	1·0	4·8680	4·8688	4·8666	+ 0·03	+ 0·04
15	1·5	4·5806	4·5811	4·5675	+ 0·28	+ 0·29
9	1·8370	4·3862	4·3808	4·3999	— 0·32	— 0·43

Tabelle 16.

Versuch Nr.	$\bar{c}_{KNO_3}$	η berechnet nach		η_{KCl} gefunden	Differenz in Prozent	
		Formel (7)	Formel (8)		3—5	4—5
1	2	3	4	5	6	7
17	0·2	3·9611	3·9611	3·9544	+ 0·17	+ 0·17
18	0·4	3·9189	3·9187	3·9205	— 0·04	— 0·05
19	0·6	3·8768	3·8761	3·8741	+ 0·07	+ 0·05
20	1·0	3·7932	3·7907	3·7977	— 0·12	— 0·18
21	1·5	3·6894	3·6832	3·6832	+ 0·17	± 0·00
22	1·6671	3·6550	3·6471	3·6378	+ 0·47	+ 0·25

Tabelle 17.

Versuch Nr.	c_{KCl}	η berechnet nach		η_{KNO_3} gefunden	Differenz in Prozent	
		Formel (7)	Formel (8)		3—5	4—5
1	2	3	4	5	6	7
24	0·2	2·5239	2·5254	2·5185	+ 0·21	+ 0·27
25	0·4	2·4250	2·4280	2·4314	— 0·26	— 0·13
26	0·6	2·3328	2·3347	2·3308	+ 0·08	+ 0·17
27	1·0	2·1669	2·1636	2·1656	+ 0·06	— 0·09
28	2·0261	1·8341	1·8235	1·8271	+ 0·38	— 0·20
29	3·0025	1·6129	1·6192	1·6194	— 0·40	— 0·01
22	3·8975	1·4712	1·5437	1·4719	— 0·05	+ 1·92

Die Übereinstimmung der berechneten und gefundenen Werte ist, wie die Tabellen zeigen, in den meisten Fällen eine durchaus befriedigende. Nur bei den höchsten Konzentrationen des Zusatzstoffes treten mitunter grössere Abweichungen auf, welche jedoch auch dort nur selten die Versuchsfehlergrenze überschreiten. Die Verschiedenheit der Konstantenwerte in den verschiedenen Versuchsreihen zeigt auch hier die Abhängigkeit der Grösse der relativen molekularen Löslichkeitsbeeinflussung von dem individuellen Charakter der in der Lösung vorhandenen Ionen.

Die Gegenseitigkeit der Löslichkeitsbeeinflussung.

V. Rothmund[1]) hat schon vor längerer Zeit den thermodynamischen Beweis dafür erbracht, dass jede Löslichkeitsbeeinflussung eine gegenseitige sein müsse und hat als erster auch experimentell nachgewiesen, dass die Salzwirkung auf die Löslichkeit von Nichtelektrolyten begleitet ist von einer Löslichkeitsbeeinflussung des Salzes durch den Nichtelektrolyten. Er hat seine für Nichtelektrolyte abgeleiteten Gleichungen durch Einführung des van 't Hoffschen Koeffizienten i auch zur Behandlung der Salzwirkung auf die Löslichkeit von Nichtelektrolyten einigermassen brauchbar gemacht, hat jedoch die gegenseitige Löslichkeitsbeeinflussung von Elektrolyten allein nicht in den Kreis seiner Betrachtungen gezogen.

Die Gleichung, welche V. Rothmund für die Löslichkeitsbeeinflussung eines Nichtelektrolyten durch Nichtelektrolyte aufgestellt hat, lautet:

---

[1]) Löslichkeit und Löslichkeitsbeeinflussung, Leipzig 1907; dort auch Literaturangaben über frühere Arbeiten desselben Autors.

$$\eta \log \frac{\eta_0}{\eta} = \bar{\eta} \log \frac{\bar{\eta}_0}{\bar{\eta}} \text{ [1]}. \qquad (9)$$

In dieser Formel bedeuten η_0 und $\bar{\eta}_0$ die Löslichkeiten der beiden Stoffe in reinem Lösungsmittel, η und $\bar{\eta}$ die Konzentrationen der ersteren in einer an beiden Stoffen gesättigten Lösung. Die Gleichung gilt natürlich nur für eine Temperatur.

Unter Annahme vollständiger Dissoziation und unter der Voraussetzung, dass es sich um binäre Elektrolyte handelt, ist diese Beziehung in der angeschriebenen Form ebenfalls verwendbar und müsste zur Beschreibung der in solchen Lösungsgemischen herrschenden Verhältnisse ausreichen, wenn nicht die in einem früheren Abschnitt dieser Arbeit bereits ausführlich besprochenen Störungen eintreten würden.

Wendet man nun die Gleichung (9) in der Form

$$\log \frac{\eta_0}{\eta} = \frac{\bar{\eta}}{\eta} \log \frac{\bar{\eta}_0}{\bar{\eta}} \qquad (9a)$$

auf die hier untersuchten Fälle an, so ergibt sich:

Vers. Nr. 9.

V. R. 1 u. 2: $\log \frac{\eta_{0NaCl}}{\eta_{NaCl}} = -0{\cdot}08980, \quad \frac{\eta_{KCl}}{\eta_{NaCl}} \log \frac{\eta_{0KCl}}{\eta_{KCl}} = -0{\cdot}14418,$

Vers. Nr. 22.

V. R. 3 u. 4: $\log \frac{\eta_{0KCl}}{\eta_{KCl}} = -0{\cdot}04160, \quad \frac{\eta_{KNO_3}}{\eta_{KCl}} \log \frac{\eta_{0KNO_3}}{\eta_{KNO_3}} = -0{\cdot}10202,$

Wir finden also in keinem Falle eine auch nur angenäherte Übereinstimmung. Die Abweichungen sind recht erheblich, besonders dort, wo die beiden in Lösung befindlichen Stoffe einen grösseren Unterschied in den η_0-Werten zeigen. Über eine der V. Rothmundschen analoge Gleichung, welche die Lewissche Aktivitätstheorie liefert, soll in einer späteren Arbeit berichtet werden.

Zusammenfassung.

Es wurde die Löslichkeitsbeeinflussung von *KCl* durch *NaCl* und KNO_3, die des *NaCl* durch *KCl* und die des KNO_3 durch *KCl* in wässeriger Lösung bei 18·5° bis zu den höchstmöglichen Konzentrationen des beeinflussenden Salzes gemessen. Auf die Versuchsergebnisse wurden eine Reihe von für Nichtelektrolyte geltenden Ge-

---

[1] Loc. cit.

setzen unter der Voraussetzung vollständiger Dissoziation aller starken Elektrolyte in wässeriger Lösung angewendet, die Abweichungen diskutiert und eine weitgehende Abhängigkeit der Grösse der Löslichkeitsbeeinflussung von der Löslichkeit und von der chemischen Natur des beeinflussten und beeinflussenden Salzes festgestellt.

Es wurden Gleichungen aufgestellt, welche die Berechnung der Löslichkeitsbeeinflussung bei jeder beliebigen Konzentration des beeinflussenden Stoffes gestatten.

Es wurde die V. Rothmundsche Gleichung für die Gegenseitigkeit der Löslichkeitsbeeinflussung überprüft und selbst unter der Voraussetzung vollständiger Dissoziation erhebliche Abweichungen von derselben festgestellt.

Bücherschau.

Handbuch der Experimentalphysik, herausgegeben von W. Wien und F. Harms. Bd. 14: Kathodenstrahlen von P. Lenard und A. Becker. Kanalstrahlen von W. Wien. 788 Seiten. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1927.

Wenn zwei Meister der elektrischen Konvektionsstrahlen, wie Lenard und Wien, ihren Schatz von Wissen und Können der Allgemeinheit in einem Handbuch zur Verfügung stellen, so ist damit von vornherein das Urteil über das Werk gegeben: Es wird hier das Beste vom Besten geboten, und es war niemand sonst in der Lage, das Dargebotene zu übertreffen. Jeder, der als Forscher oder Lehrer sich über die Kathoden- oder Kanalstrahlen näher unterrichten möchte, wird mit grösstem Gewinn zu dem Buche greifen, das übersichtlich, klar und trotz aller Ausführlichkeit in Kürze das riesige Gebiet schildert, welches so recht eine Errungenschaft der modernsten Physik ist. Massgebend für die Darstellung war das Bestreben, möglichst wenig theoretische Spekulation und desto mehr das tatsächlich Sichergestellte zu bringen. Und so steht denn überall das Experiment und die Messung im Vordergrunde, getreu dem Programm des ganzen Handbuches, das ein solches für Experimentalphysik sein will.

Der erste Teil über die Kathodenstrahlen besteht aus zehn Kapiteln: Grundlagen, Strahlerzeugungsmittel und Messkunde, Geschwindigkeitsverlust, Grenzdicke, Absorption, Intensitätsabfall, Sekundärstrahlung, Energieverhältnisse, Diffusion, Verhältnis der Ladung zur Masse der Elektronen. An Einzelheiten möge hervorgehoben werden, da dies in der neueren Literatur häufiger zum Gegenstand der Erörterung gemacht worden ist, dass auf S. 61 Bilder von erstaunlich scharfen, magnetisch abgelenkten Kathodenstrahlen mitgeteilt werden, die mittels Induktoriums erzeugt worden sind. Ferner sei, weil bisher meist zu wenig beachtet, auf die Lenardsche Ableitung der Massenformel des Elektrons als Funktion der Geschwindigkeit hingewiesen, die früher mittels der „Kontraktionshypothese“ aufgestellt worden ist und sich hier ohne diese als einfache Folgerung allgemeiner Grundgesetze der klassischen Physik ergibt.

Der zweite Teil über die Kanalstrahlen besteht aus vierzehn Kapiteln: Erzeugung der Kanalstrahlen, Emissionshypothese, Lichterregung, chemische Wirkung, Zerstäubung, Wärmewirkung der Kanalstrahlen, elektrische Wirkungen, Ionisation und Absorption, magnetische und elektrische Ablenkung, Lichtaussendung der Kanalstrahlen, allgemeine Theorie des Leuchtens der Kanalstrahlen, experimentelle Prüfung der Theorien, Erregung einer Art von Röntgenstrahlen durch Kanalstrahlen, Polarisation des von Kanalstrahlen ausgesandten Lichts, Entstehung der Kanalstrahlen vor der Kathode. Aus der Fülle der Einzelheiten seien hier nur die Isotopen der in den positiven Strahlen verwandten Elemente, die Beziehungen zur Spektroskopie und der Dopplereffekt genannt.

Sach- und Namenverzeichnisse am Schlusse machen das Buch als Nachschlagewerk besonders brauchbar. Die Ausstattung hinsichtlich Druck, Papier und Figuren ist mustergültig.

E. Gehrcke.

Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.

Harms.
. Wien.

Wien,
ur Ver-
Es wird
las Dar-
thoden-
n Buche
sige Ge-
Mass-
kulation
überall
ganzen

ndlagen,
sorption,
Ladung
s in der
st, dass
len mit-
l bisher
lektrons
aktions-
ung all-

zeugung
äubung,
sorption,
gemeine
Erregung
strahlen
Fülle der
lemente,

agewerk
muster-
hrcke.

ZEITSCHRI[illegible]

FÜR

[illegible]YSIKALISCHE [illegible]

[illegible]IOMETRIE UND VERWA[illegible]

UNTER MITWIRKUNG

VON

[illegible], BECKMANN-Berlin, [illegible]
[illegible], COHEN-Utrecht, GOLDSCHMIDT-[illegible]
[illegible] HABER-Dahlem, HANTZSCH-Leipzig, [illegible]
[illegible] Leipzig, LE CHATELIER-Paris, [illegible]
[illegible] MENSCHUTKIN-St. Petersburg, [illegible]
[illegible] NILSON-Stockholm, NOYES-[illegible]
[illegible], RAMSAY-London, RICHARDS-[illegible]
[illegible], STOHMANN-Leipzig, [illegible]
[illegible], WALDEN-Rostock, [illegible]
SOWIE ANDEREN FACHGENOSSEN

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT [illegible]

[illegible] OSTWALD UND J. H. [illegible]

HERAUSGEGEBEN [illegible]

[illegible] BODENSTEIN UND [illegible]

BAND 1[illegible]

MIT [illegible] FIGUREN [illegible]

LEIPZIG
[illegible]MISCHE VERLAGSG[illegible]
19[illegible]

PRINTED IN [illegible]